HERFORTH / KOCH

PRAKTIKUM DER ANGEWANDTEN RADIOAKTIVITÄT

HERFORTH / KOCH

PRAKTIKUM DER ANGEWANDTEN RADIOAKTIVITÄT

Praktikum der angewandten Radioaktivität

HERFORTH
KOCH

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

Lieselott Herforth studierte an der TH Berlin-Charlottenburg Physik, promovierte 1948 zum Dr.-Ing. mit einer Arbeit über die „Fluoreszenz organischer Substanzen bei Anregung mit Kernstrahlung" und leitete dann eine Arbeitsgruppe am Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Buch. Nach ihrer Habilitation an der Karl-Marx-Universität Leipzig 1953 hielt sie als Dozentin, später auch als Professor an der TH für Chemie „Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg Vorlesungen über „Angewandte Radioaktivität", „Lumineszenz" und „Gasentladungsphysik". 1955 bis 1960 war sie als Abteilungsleiter im Institut für Angewandte Radioaktivität in Leipzig tätig. Seit 1960 ist sie Professor mit vollem Lehrauftrag und seit 1962 Professor mit Lehrstuhl für angewandte Radioaktivität und Direktor des Instituts für Anwendung radioaktiver Isotope der TU Dresden. Ihre Forschungsarbeiten konzentrieren sich auf die technische Anwendung radioaktiver Nuklide, die Dosimetrie ionisierender Strahlung und die Kernstrahlungsmeßtechnik. Ihre zahlreichen wissenschaftlichen Publikationen gewannen internationale Anerkennung.

Hartwig Koch studierte in Braunschweig und Jena Chemie und ging anschließend an das Institut für organisch-chemische Industrie in Leipzig. 1955 promovierte er an der Karl-Marx-Universität Leipzig zum Dr. rer. nat. Ein Jahr später trat er in das Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig, ein. Zur Zeit ist er dort Leiter des Bereiches Chemie und stellvertretender Institutsdirektor.
Von 1957 bis 1962 war er Lehrbeauftragter an der TH für Chemie „Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg. Dort habilitierte er sich 1962, wurde 1963 Dozent und 1967 Professor für Radiochemie. Neben der Lehrtätigkeit widmet sich Prof. Dr. Koch der Anwendung der Radioaktivität in Forschung und Technik. Innerhalb dieses vielseitigen Aufgabengebietes gilt sein besonderes Interesse der Herstellung und Anwendung tritium- und ^{14}C-markierter organischer Verbindungen zur Lösung kinetischer und analytischer Probleme sowie der Entwicklung von Analysenverfahren zur Spurenbestimmung, z. B. durch Aktivierungsanalyse, und anderen Tracertechniken.

L. HERFORTH · H. KOCH

PRAKTIKUM DER ANGEWANDTEN RADIOAKTIVITÄT

PRAKTIKUM
DER ANGEWANDTEN
RADIOAKTIVITÄT

VON

DR.-ING. HABIL. LIESELOTT HERFORTH
Professor mit Lehrstuhl an der Technischen Universität Dresden

UND

DR. RER. NAT. HABIL. HARTWIG KOCH
Professor an der Technischen Hochschule für Chemie Carl Schorlemmer Merseburg

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN
BERLIN 1968

ES 18 B 7, 18 C 2, 18 C 3 · Verantwortlicher Lektor: Dipl.-Phys. G. Zahn ·

Lizenz-Nr. 206 · 435/64/68 · Gesamtherstellung: Druckerei Fortschritt Erfurt

VORWORT

Die Entwicklung auf dem Gebiet der Anwendung radioaktiver Nuklide in Wissenschaft und Technik ist in den letzten Jahren so rasch vorangegangen, daß eine Neufassung unseres in den Jahren 1959 und 1962 erschienenen Buches „Radiophysikalisches und radiochemisches Grundpraktikum" notwendig wurde.

Wir haben uns deshalb zu einer vollkommen neuen Bearbeitung entschlossen, ohne dabei den Charakter des Praktikumsbuches grundsätzlich zu verändern bzw. auf in der Praxis bewährte Prinzipien, wie die Gliederung der Kapitel, der Gruppen und Einzelaufgaben, zu verzichten.

Zur wirksameren Darstellung hielten wir es für günstig, die Versuchsbeispiele bei den einzelnen Aufgaben zu belassen, obwohl man darüber besonders im Hinblick auf den Lehrbetrieb unterschiedlicher Ansicht sein kann. Für die Praxis sind unserer Meinung nach die kurz skizzierten Beispiele eine nützliche Ergänzung, die dem besseren Verständnis der Aufgaben dienen wird.

Das neue Praktikumsbuch ist mehr als bisher auf die Verbreitung des Einsatzes radioaktiver Nuklide in Technik und Wissenschaft ausgerichtet. Dieser Sachverhalt kommt wohl auch durch den neuen Titel „Praktikum der angewandten Radioaktivität" besser zum Ausdruck. Wir haben uns — im Rahmen der vorgegebenen Möglichkeiten — bemüht, der Entwicklung auf unserem Fachgebiet dadurch gerecht zu werden, daß neue Aufgaben (Gruppen), wie die Messung mit Halbleiterdetektoren und Flüssigkeitsszintillationszählern, Dosisbestimmungen mit LiF-Thermolumineszenzdosimetern, dünnschichtchromatographische Trennungen von Radionukliden, Anwendung der Ringofentechnik, Analysenverfahren durch substöchiometrische Abscheidung usw., anstelle veralteter, weniger typischer Versuche aufgenommen und alte, bewährte Aufgaben in Theorie und Praxis dem neuesten Stand angepaßt wurden. Einige Gruppen wurden durch Hinzunahme neuer Aufgaben erweitert.

Es war auch diesmal unser Anliegen, anhand einfacher und wenig zeitaufwendiger Versuche die Grundprinzipien der einzelnen Methoden und Verfahren unter Verwendung einiger weniger, leicht zugänglicher Radionuklide darzustellen.

Obwohl das vorliegende Buch ein größeres Stoffgebiet umfaßt, gelang es, durch wesentliche Neuordnungen und Umstellungen die Anzahl der Kapitel von 13 auf 8 zu reduzieren, so daß sich der Umfang des Buches sogar noch verringert hat. Selbstverständlich konnten die in der Praxis zahlreicher Isotopenlehrgänge von uns erprobten Praktikumsaufgaben hier nur zum Teil Berücksichtigung finden. Auf Versuche aus den Gebieten der Kernstrahlenchemie und der reinen Elektronik haben wir wiederum bewußt verzichtet. Um den Charakter eines Praktikumsbuches zu erhalten, befinden sich am Ende jeder Gruppe nur wenige Literaturangaben, die im wesentlichen auf Standardwerke und zusammenfassende Berichte hinweisen, den Leser aber auch auf spezielle Arbeiten besonders der neueren Literatur aufmerksam machen.

Allen unseren Freunden und Mitarbeitern, die durch Fachdiskussionen, kritische Durchsicht des Manuskriptes und Überarbeitung bestimmter Teilgebiete an der Neugestaltung des Buches mitgearbeitet haben, möchten wir herzlich danken.

Unser Dank gilt vor allem den Herren Dr. Stolz, Dr. Flachowsky, Dipl.-Gewerbelehrer Oswald, Dipl.-Phys. Hübner, Dipl.-Chem. Bruchertseifer, Dipl.-Chem. Jockisch und Frau Dipl.-Phys. Karin Müller für ihre aktive Mithilfe bei der Fertigstellung und Überprüfung des Manuskriptes.

Dem Verlag möchten wir diesmal ganz besonders für das Verständnis, das er der notwendigen Neubearbeitung des Buches jederzeit entgegenbrachte, danken.

Bleibt noch zu hoffen, daß auch unser „Praktikum der angewandten Radioaktivität" seine Freunde finden wird.

April 1968 Lieselott Herforth Hartwig Koch

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG

A. DER UMGANG MIT RADIONUKLIDEN

Künstlich hergestellte Radionuklide finden in zunehmendem Maße Anwendung in der wissenschaftlichen Forschung und Technik. Diese radioaktiven Stoffe senden Strahlen aus, die bei intensiver oder sehr langer Einwirkung auf den menschlichen Organismus gesundheitliche Schäden verursachen können. Das kann zu starken Funktionsstörungen und — bei sehr hohen Dosen — zum Tode führen. Man muß deshalb beim Umgang mit strahlenden Stoffen entsprechende Vorkehrungen treffen und dem Strahlenschutz besondere Aufmerksamkeit schenken.

Die schädigende Einwirkung der radioaktiven Stoffe auf den Organismus kann im Prinzip auf zwei Wegen erfolgen:

1. durch Einwirkung der von den Radionukliden emittierten Strahlung von außen auf den Körper,
2. infolge Inkorporation der radioaktiven Stoffe durch Atmungswege, Verdauungskanal und Haut.

Der Umgang mit Radionukliden bedarf daher grundsätzlich der Genehmigung durch eine entsprechende staatliche Stelle und ist gesetzlich geregelt.

Das Laboratorium

Entsprechend den besonderen Eigenschaften radioaktiver Stoffe und zum Schutze der in solchen Laboratorien tätigen Menschen und deren Umgebung müssen spezielle Einrichtungen — auf die hier nicht näher eingegangen wird — vorhanden sein. In Abhängigkeit von der Radiotoxizität und der Aktivität werden die Arbeitsräume in drei Klassen eingeteilt. Die Klasse I umfaßt Laboratorien, in denen Arbeiten mit hohen Aktivitäten durchgeführt werden. Diese Räume sind voll klimatisiert und werden durch ein von der Belüftung unabhängiges System über Abzüge und Ventilatoren bei einem Mindestluftwechsel von 20/h und einer Mindestluftgeschwindigkeit an den Abzugsfenstern von 0,3 m/s entlüftet. Abzüge usw. sind eingebaut, die Wände und Fußböden sind glatt und mit einem leicht dekontaminierbaren Oberflächenbelag versehen.

Laboratorien der Klasse II entsprechen etwa modernen chemischen Laboratorien, die mit speziellen Einrichtungen (Abzugslack, Rohrverkleidungen, fugenlosem Fußboden, Rückhaltebecken für Abwässer usw.) versehen sind.

Die Klasse III umfaßt alle Arten von Laboratorien, die nicht für den Umgang mit radioaktiven Stoffen gebaut wurden, sich aber durch entsprechende Vorkehrungen umstellen lassen.

In Tabelle E 1 sind die für die einzelnen Laborklassen zulässigen Aktivitäten an offenem radioaktivem Material in Abhängigkeit von der Gefährlichkeit der Radionuklide (Radiotoxizität) dargestellt.

Tabelle E 1: Klasseneinteilung der Arbeitsräume

Gruppe der Radiotoxizität	Klasse des Arbeitsraumes		
	I	II	III
1	über 10 mCi	bis 10 mCi	bis 0,01 mCi
2	über 100 mCi	bis 100 mCi	bis 0,1 mCi
3 u. 4	über 1000 mCi	bis 1000 mCi	bis 1 mCi

Arbeiten mit radioaktiven Stoffen bedürfen keiner besonderen Einrichtungen und Genehmigung, wenn:

Gruppe der Radiotoxizität	Gesamtaktivität in μCi
1	0,1
2	1
3	10
4	100

Schutz gegen Strahlung von außen

Da die Strahlenintensität proportional dem Quadrat des Abstandes von der Quelle abnimmt, bildet ein genügend großer Abstand von der Strahlenquelle den besten Schutz.

Alle Arbeiten sind so einzurichten, daß die Zeit der Strahlenexposition auf ein Minimum beschränkt bleibt.

Durch Verwendung von Strahlenschutzschichten (Blei usw.) kann die Strahlung auf ein gewünschtes Maß geschwächt werden, wobei allerdings auf Streustrahlung und Bremsstrahlung Rücksicht zu nehmen ist (vgl. 10. Gruppe).

Gegen α-Strahlung von außen wird allgemein kein besonderer Strahlenschutz benötigt, da die Reichweite selbst energiereicher Strahlung in Luft nur wenige Zentimeter beträgt (vgl. 4. Gruppe). α-Teilchen dringen nur in die obersten Hautschichten (50 μm Reichweite in Gewebe) ein.

Die Reichweite der β-Strahlung kann in Luft bis zu Metern betragen. Im Gewebe werden β-Teilchen von Schichtdicken bis knapp 1 cm vollständig absorbiert (vgl. 5. Gruppe). Sie bilden also, da sie ihre gesamte Energie abgeben, für äußere Gewebeschichten (Haut usw.) eine akute Gefahr, lassen sich allerdings durch verhältnismäßig dünne Strahlenschutzschichten abschirmen. Wegen der Bremsstrahlung sollen als Schutzschirm nur solche Materialien verwendet werden, die Elemente geringer Ordnungszahl enthalten (Plexiglas usw.). 1 mCi Phosphor-32 zeigt z. B. im Abstand von 10 cm eine Dosisleistung von $\sim$ 0,8 R/h, also ein Vielfaches der maximal zulässigen Dosis.

Besondere Beachtung muß der durchdringenden γ-Strahlung gewidmet werden. Zu ihrer Abschirmung sind relativ dicke Schutzschichten erforderlich (Näheres siehe 10. Gruppe).

Die Inkorporationsgefahr

Die größte und unübersichtlichste Gefahr beim Umgang mit Radionukliden bilden die vielfach unbewußt in den Körper aufgenommenen strahlenden Substanzen. Der Grad der Gefährlichkeit solcher inkorporierten Radionuklide hängt von einer Reihe Faktoren, wie Strahlenart, Strahlenenergie, Halbwertszeit, Eingangsweg, Ausscheidegeschwindigkeit sowie der Anreicherung und Verweilzeit in bestimmten Organen, ab. So reichern sich z. B. Radium und Strontium hauptsächlich in den Knochen bzw. im Knochenmark an, so daß die Strahlenwirkung dort besonders stark ist. Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren hat man versucht, die Toleranzkonzentrationen im Körper für eine Reihe von radioaktiven Atomarten festzulegen. Infolge der ungenügenden Kenntnis von biologischen Faktoren beim Menschen sind solche Angaben bei vielen Nukliden nur als Richtmaße aufzufassen, da ihnen ein Unsicherheitsfaktor anhaftet. In Tabelle E 2 sind die von der Internationalen Strahlenschutzkommission empfohlenen Werte für die maximal zulässige Konzentration (MZK) einiger Radioelemente in Wasser und Luft für Personen, die beruflich mit Quellen ionisierender Strahlung arbeiten (Kategorie A), zusammengestellt. Für Personen der Kategorien B und C ist die MZK in Luft wesentlich geringer.

Die Radionuklide hat man, entsprechend ihrer relativen Toxizität unter Berücksichtigung der Inkorporationsgefahr und der effektiven Halbwertszeit, in 4 Toxizitätsgruppen (siehe Tabellen E 2 und E 3) eingeteilt.

Wenn auch die hier gegebenen Werte und Einteilungsprinzipien nur als ein Richtmaß anzusehen sind, so ist bereits bei Arbeiten mit offenen Präparaten der Toxizitätsgruppe 1 im Mikrocuriebereich eine akute Gefahr durch Inkorporation gegeben. Die Gefahr beim Umgang mit Radionukliden hängt natürlich von der Gesamtaktivität, der spezifischen Aktivität, der Radiotoxizität, aber ganz besonders von der verwendeten Arbeitsmethode, der vorhandenen Ausrüstung und der Art der Arbeit ab, so daß in allen Fällen den allgemeinen Vorsichtsmaßnahmen eine besondere Bedeutung zukommt.

Tabelle E 2: Maximal zulässige Konzentration (MZK) radioaktiver Stoffe in Wasser und Luft

Radionuklid	Halbwertszeit	MZK (Ci/l)		Radio-toxizitäts-gruppe
		Wasser	Luft in Arbeitsräumen	
Tritium	12,26 a	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	4
Kohlenstoff-14	5568 a	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$	4
Natrium-24	15,0 h	$8 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	3
Phosphor-32	14,3 d	$5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-11}$	3
Kobalt-60	5,25 a	$1 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-12}$	2
Selen-75	127 d	$8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	3
Brom-82	35,87 h	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$	3
Strontium-90	27,7 a	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-13}$	1
Silber-110 m	270 d	$9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$	2
Tellur-127 m	105 d	$7 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$	3
Jod-131	8,06 d	$6 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-12}$	2
Cäsium-137	26,6 a	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$	2
Barium-140	12,8 d	$7 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$	3
Thallium-204	3,56 a	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-11}$	3
Blei-210	19,4 a	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$	2
Polonium-210	138,3 d	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-14}$	1
Radium-226	1620 a	$4 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-14}$	1
Uran-238	$4,5 \cdot 10^{9}$ a	$2 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-14}$	2
Plutonium-239	$2,44 \cdot 10^{4}$ a	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-15}$	1

Tabelle E 3: Einteilung der Nuklide nach ihrer Radiotoxizität

Toxizitätsgruppe	Radionuklide
1 (höchste Radiotoxizität)	$^{90}Sr + ^{90}Y$, $^{210}Pb + ^{210}Bi$ (RaD + RaE), ^{211}At, ^{210}Po, ^{226}Ra, ^{227}Ac, ^{233}U, ^{239}Pu, ^{241}Am, ^{242}Cm
2 (große Radiotoxizität)	^{45}Ca, ^{59}Fe, ^{89}Sr, ^{91}Y, $^{106}Ru + ^{106}Rh$, ^{131}J, $^{140}Ba + ^{140}La$, $^{144}Ce + ^{144}Pr$, ^{151}Sm, ^{154}Eu, ^{170}Tm, $^{234}Th + ^{234}Pa$, natürlich vorkommendes Th, natürlich vorkommendes U
3 (mittlere Radiotoxizität)	^{24}Na, ^{32}P, ^{35}S, ^{36}Cl, ^{42}K, ^{46}Sc, ^{47}Sc, ^{48}Sc, ^{48}V, ^{56}Mn, ^{55}Fe, ^{60}Co, ^{59}Ni, ^{63}Ni, ^{64}Cu, ^{65}Zn, ^{72}Ga, ^{76}As, ^{86}Rb, $^{95}Zr + ^{95}Nb$, ^{99}Mo, ^{96}Tc, ^{105}Rh, $^{103}Pd + ^{103}Rh$, ^{105}Ag, ^{111}Ag, $^{109}Cd + ^{109}Ag$, ^{113}Sn, ^{127}Te, ^{129}Te, $^{137}Cs + ^{137}Ba$, ^{140}La, ^{143}Pr, ^{147}Pm, ^{166}Ho, ^{177}Lu, ^{182}Ta, ^{181}W, ^{183}Re, ^{190}Ir, ^{191}Pt, ^{193}Pt, ^{196}Au, ^{198}Au, ^{199}Au, ^{200}Tl, ^{202}Tl, ^{204}Tl, ^{203}Pb
4 (geringe Radiotoxizität)	^{3}H, ^{7}Be, ^{14}C, ^{18}F, ^{51}Cr, ^{71}Ge, ^{201}Tl.

Praktische Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit Radionukliden

Während sich die von außen auf den Körper einfallende Strahlung durch Meßgeräte leicht erfassen läßt, können inkorporierte Radioelemente meist nicht oder nur sehr schwierig lokalisiert bzw. nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde sind die Arbeitsbedingungen so zu wählen, daß Inkorporation aktiver Substanzen ausgeschlossen ist.

Im folgenden sind einige der wichtigsten Verhaltungsmaßregeln für den Umgang mit radioaktiven Substanzen zusammengestellt. Bei Arbeiten mit strahlenden Substanzen ist eine sehr strenge Arbeitsdisziplin notwendig. Alle Arbeitsgänge sind so vorzubereiten, daß Strahlenschäden, radioaktive Verseuchung und Inkorporation ausgeschlossen werden können.

a) Geschlossene Präparate: Geschlossene Präparate sind solche, bei denen die radioaktive Substanz ständig von einer allseitig dichten, festen, inaktiven Hülle umschlossen ist, die im normalen Betrieb ein Ablösen radioaktiver Substanz verhindert.

1. Geschlossene Präparate sind grundsätzlich nur mit Pinzetten, Zangen oder anderen Greifwerkzeugen zu handhaben, die einen entsprechenden Abstand zwischen Hand und Präparat gewährleisten.
2. Der Abstand des Bearbeiters vom Präparat ist möglichst groß und die Zeit der Exposition gering zu halten.
3. Notwendige Schutzschichten sind vorher abzuschätzen und aufzubauen.
4. Alle Manipulationen mit Präparaten sind so zu führen, daß auch im äußersten Falle eine Beschädigung oder Zerstörung der Präparathülle ausgeschlossen ist (weiche Unterlagen, Tragteller usw.).
5. Alle zum Arbeitsgang nicht unbedingt notwendigen Präparate sind in Strahlenschutztresoren aufzubewahren.

b) Offene Präparate: Unter offenen radioaktiven Präparaten sind solche Präparate zu verstehen, bei denen die Möglichkeit besteht, die aktive Substanz ohne Abschluß durch ein inaktives Material zu verwenden.

1. Jede Arbeit mit offenen radioaktiven Präparaten muß unter Abzügen oder sonstigen abgeschlossenen, gut ventilierten Räumen (Dry-Box) erfolgen. Bei gasförmigem oder sehr feinpulvrigem aktivem Material sind besondere Vorsichtsmaßnahmen notwendig.
2. Die Arbeitsfläche (Tischplatte) sollte aus leicht zu dekontaminierendem, fugenlosem Material bestehen, das mit einer leicht auswechselbaren Unterlage (Abziehlack, Filterpapier usw.) versehen ist. Auf diese Weise lassen sich entstandene Verseuchungen leicht beseitigen.
3. Alle Arbeiten mit offenen Radionukliden sollen nach Möglichkeit auf flachen Schalen aus nichtrostendem Stahl oder Plasten ausgeführt werden. Diese Schalen sind mit saugfähigem Papier auszulegen. Sie sollen so dimensioniert sein, daß im Havariefall das gesamte aktive Material aufgenommen wird. Weiterhin sollen die Schalen genügend Platz zur Ablage der zu den Manipulationen benötigten Arbeitsgeräte, wie Bechergläser, Glasstäbe, Pipetten, Trichter, Uhrgläser usw., bieten.

4. Man muß damit rechnen, daß auch nach sorgfältigster Reinigung von Arbeitsgeräten etwa 1‰ der Aktivität an den Oberflächen z. B. von Bechergläsern zurückbleibt. Hat man beispielsweise 100 mCi verarbeitet, so können etwa 100 µCi adsorbiert bleiben. In solchen Geräten können natürlich Tracerarbeiten (1—5 µCi) mit demselben Nuklid nicht durchgeführt werden, da die am Gerät bereits vorhandene Aktivität wesentlich größer als die zu verarbeitende Aktivität ist. Man muß deshalb die Arbeitsgeräte nicht nur hinsichtlich des verarbeiteten Nuklids, sondern auch in bezug auf die Höhe der Aktivität kennzeichnen. Alle radioaktiven Lösungen, Präparate oder Geräte müssen sofort nach dem Gebrauch an den Aufbewahrungsort zurückgebracht werden. Verstaubung der Geräte usw. ist zu vermeiden.
5. Geräte und Gefäße, die bei trägerfreien, radioaktiven Arbeiten verwendet werden sollen, sind zu hydrophobieren oder in einer entsprechenden Weise (vgl. 27. Gruppe) vorzubehandeln.
6. Radioaktive Stoffe, Rückstände oder Abfälle dürfen nicht in den Ausguß gegossen werden. Im Labor sind dafür entsprechende Sammelbehälter (nach Nukliden geordnet), für flüssige und feste Substanzen getrennt, einzurichten. Alle beschädigten bzw. zerstörten aktiven Arbeitsgeräte gehören in den aktiven Müll.
7. Wegen der erhöhten Inkorporationsgefahr dürfen in radiochemischen Laboratorien keinerlei Manipulationen, wie Pipettieren usw., mit dem Mund vorgenommen werden. Zum Pipettieren verwendet man Fortunapipetten oder Zusatzgeräte, wie Peläusbälle oder Pumpets. Als Spritzflaschen werden Polyäthylenflaschen, bei denen man durch Zusammendrücken den Inhalt durch ein Rohr herausdrückt, benutzt. Streng verboten sind Rauchen, Essen bzw. das Aufbewahren von Nahrungs- und Genußmitteln im Labor.
8. Die Arbeitskittel sollten am Halse hochgeschlossen und an den Ärmeln mit gut anliegenden Manschetten versehen sein. Prinzipiell sind bei allen Manipulationen mit offenen Präparaten Gummihandschuhe zu tragen. Inaktive oder gering aktive Räume sind nur dann zu betreten, wenn man sich davon überzeugt hat, daß besonders Hände, Schuhe und Arbeitskittel keinerlei Verseuchung tragen. Nach beendeter Arbeit sind zunächst die Handschuhe (an den Händen) mit Seife und Bürste und danach die Hände gründlich zu reinigen.
9. Nach beendeter Arbeit sind Arbeitsplatz und Geräte mit entsprechenden Meßgeräten auf radioaktive Verseuchung (Kontamination) zu prüfen.
10. Treten während des Arbeitsganges radioaktive Verseuchungen des Arbeitsplatzes ein, so ist die Arbeit zunächst abzubrechen und dafür zu sorgen, daß die Verunreinigung beseitigt wird.

c) Bedingt geschlossene Präparate: Unter bedingt geschlossenen Präparaten wollen wir solche Präparate verstehen, bei denen die aktive Substanz mit Lacken oder Kunststoffen fixiert oder mit dünnen Folien abgeschlossen ist. Derartige Präparate werden im Rahmen des Praktikums öfter benutzt. Sie müssen sehr sorgfältig behandelt werden. Grundsätzlich gelten hier die unter *Geschlossene Präparate* aufgeführten Punkte. Im Falle einer Beschädigung der Abdeckfolien usw. sind bedingt geschlossene Präparate sofort aus dem Verkehr zu ziehen (Verseuchungsgefahr).

Anmerkung: Das Gesetz kennt nur offene und geschlossene Präparate. In diesem Sinne sind bedingt geschlossene Präparate zu den offenen zu rechnen.

Die Herstellung von Meßpräparaten

Radionuklide können gasförmig, flüssig oder in fester Form gemessen werden. Welche Methode angewandt wird, hängt von der Strahlenart und -energie, der chemischen Natur, der erforderlichen Meßgenauigkeit, der Aufgabenstellung und verschiedenen anderen Faktoren ab. Der Herstellung solcher Meßproben muß man besondere Aufmerksamkeit schenken, da nur eine reproduzierbare Probenanordnung Gewähr für einwandfreie Aussagen durch Aktivitätsmessung bietet.

Gasförmige Stoffe, wie Tritium ($^3H_2$) oder Kohlenstoff-14 ($^{14}CO_2$), können direkt in ein Zählrohr oder eine Ionisationskammer gebracht und gemessen werden.

Aktivitätsmessungen an Flüssigkeiten bzw. Lösungen sind meist sehr bequem und schnell durchzuführen. Man hat praktisch immer homogene Aktivitätsverteilung und leicht reproduzierbare Geometrieverhältnisse. Die Flüssigkeiten bzw. Lösungen werden allgemein mit einem dünnwandigen Eintauchzählrohr in verschiedenen Anordnungen gemessen. Messungen an strömenden Flüssigkeiten lassen sich, wie später in Abb. 164 gezeigt wird, durchführen. Es ist jedoch zu beachten, daß in Flüssigkeiten die Selbstabsorption energiearmer Strahlen sehr groß ist. In solchen Fällen ist es besser, Lösungen einzudampfen bzw. Stoffe auszufällen und in fester Form zu messen. Substanzen mit energiereicher Strahlung und nicht zu geringer Aktivität sind jedoch vorteilhaft in Lösung zu messen.

Die weitaus am meisten gebrauchte Methode zur Aktivitätsbestimmung ist die Messung an festen Substanzen. Solche Meßproben können durch Eindampfen, Verdampfen, Sublimieren oder Ausfällen hergestellt werden.

Das Eindampfen von Flüssigkeiten erfolgt in der Regel auf Präparateträgern (Meßschälchen) aus Aluminium, Plexiglas, Polystyrol oder V2A-Stahl. Erfahrungsgemäß reichert sich die aktive Substanz an den Rändern stark an. Will man gleichmäßige, flächenhafte Präparate erhalten, so können spezielle Arbeitstechniken angewandt [1]—[4] und Netzmittel [5], [6] oder Plaste [7] eingesetzt werden.

Elektrolytische Abscheidung kann bei einer Anzahl von Elementen Verwendung finden. Leider sind einige Schwierigkeiten hinsichtlich der gleichmäßigen Schichtdicken und der Haftfestigkeit der Elemente oder ihrer Oxyde auf dem Elektrodenmaterial vorhanden. Immerhin sind für eine größere Zahl von Radioelementen, wie Polonium, RaD, RaE, Uran, Thorium, Plutonium, Protaktinium usw., Methoden zur elektrolytischen Abscheidung bekannt.

Es ist sehr oft notwendig, Radioelemente durch Fällungsreaktionen zu trennen oder anzureichern. Man bedient sich der in der Chemie bekannten Methoden. Zur radiometrischen Auswertung müssen die Niederschläge in sehr genau definierte Form gebracht werden. Man muß dafür sorgen, daß die Substanz sehr gleichmäßig auf eine entsprechende Fläche verteilt ist. Die Oberfläche solcher Meßpräparate muß glatt sein und darf keine Rißbildung zeigen.

Solche Niederschläge werden in Nutschen besonderer Konstruktion oder durch Zentrifugieren in Spezialgläsern hergestellt.

Im folgenden werden einige Filtrier- und Zentrifugiereinrichtungen beschrieben, die es erlauben, solche Proben herzustellen. Bei den Fritten benutzt man meist Papier als Filtriermedium. Anstelle des Papiers lassen sich auch Glassinterplatten

verwenden. In Abb. E-1 ist die von HAHN eingeführte zerlegbare Nutsche dargestellt. Eine ähnliche Anordnung wird von BRODA [8], Abb. E-2, verwandt. Von SÜE [9] wird eine auseinandernehmbare Nutsche mit verschiedenen Filtrieraufsätzen (Abb. E-3) vorgeschlagen. Bei geringen Niederschlagsmengen kann ein

Abb. E-1
Hahnsche Nutsche

Abb. E-2
Nutsche nach BRODA

Abb. E-3
Filtriergerät nach P. SÜE

Aufsatz verwendet werden, der eine kleinere Fläche bedeckt. Die Abb. E-4 zeigt eine Filtriereinrichtung nach ARMSTRONG und SCHUBERT [10]. Sie benutzen perforierte und plangeschliffene Messingschälchen (*a*, *b*, *e*), die auf Saugflaschen mit geschliffenem Rand gesetzt werden. Auf eine Papierunterlage (*d*) wird ein quantitatives Filter (*c*) eingepreßt und der Rand mit Paraffin am Schälchen befestigt. Eine wesentlich einfachere Anordnung wird von ABERS [11], Abb. E-5,

Abb. E-4
Filterschälchen nach ARMSTRONG und SCHUBERT

Abb. E-5
Filtrierschälchen nach ABERS

vorgeschlagen. WASSILJEW [12] verwendet eine mehrteilige Nutsche, die aus V2A-Stahl besteht. Einzelheiten sind aus der Abb. E-6 zu ersehen. Der Formteil *b* wird in Verbindung mit dem Abschirmring *d* als Meßschälchen verwendet. Abb. E-7 zeigt eine Fritte, bei der die Einzelteile durch ein ringförmiges Gewicht zusammengehalten werden.

Diese Filtriereinrichtungen, die nach dem Prinzip der Büchnertrichter mit Lochplatten versehen sind, haben beim Filtrieren sehr geringer Substanzmengen einige Nachteile. Der Niederschlag reichert sich hauptsächlich auf den Bohrungen an. Dadurch werden nur ungleichmäßige Schichten erhalten. Verwendet man Glas-

Abb. E-6
Filtrieranordnung nach WASSILJEW

Abb. E-7
Fritte nach FAIRES und PARKS

Abb. E-8
Nutsche nach McKENZIE und DEAN

sinterplatten als Filterpapierunterlage, so wird auch bei sehr dünnen Schichten gleichmäßige Flächenverteilung der Substanz erreicht. Eine solche Spezialnutsche mit Sinterplatte beschreiben McKENZIE und DEAN [13].

Der Aufbau der Filtriereinrichtung ist aus Abb. E-8 ersichtlich. Das Papierfilter ist an einen Alumiumring geklebt und kann in dieser Form als Meßschälchen

benutzt werden. In unseren Laboratorien hat sich eine Filtriereinrichtung, wie sie Abb. E-9 darstellt, gut bewährt. Die breiten plangeschliffenen Ränder gewährleisten einen guten Sitz des Filterpapiers und verhindern das Ansaugen von Luft, was sich besonders bei raschem Arbeiten mit sehr kurzlebigen Radionukliden störend bemerkbar macht. Die Verwendung eines Wittschen Topfes gegenüber den üblichen Saugflaschen scheint uns in vielerlei Hinsicht Vorteile zu bieten.

Allgemein muß beim Filtrieren mit den beschriebenen Geräten beachtet werden, daß sich am Rand des Filters mehr Substanz als in der Mitte absetzt. Dem kann man teilweise dadurch begegnen, daß man den Niederschlag auf der Nutsche in der Flüssigkeit suspendiert und sich langsam absetzen läßt. Erst wenn sich der

Abb. E-9 Filtriereinrichtung

Abb. E-10
Anordnung zur Präparation von Niederschlägen auf Filterpapier

überwiegende Teil des Niederschlages abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit rasch abgesaugt. In vielen Fällen kann beim Messen dieser „Randeffekt" durch Aufsetzen einer Blende ausgeschaltet werden (vgl. Abb. E-6).

Filterpapiere mit Niederschlägen können, nachdem sie gewaschen und getrocknet sind, durch Aufkleben mit dünnen Zellophanstreifen (Prenaband) oder durch Aufspannen auf zylindrische Formen aus Kunststoffen oder Glas (Abb. E-10) fixiert und gemessen werden.

Werden Niederschläge zentrifugiert, so bilden sich sehr gleichmäßige, feste Proben, die keinen „Randeffekt" zeigen. Mit Vorteil können solche Zentrifugierröhrchen verwendet werden, bei denen sich der untere Teil abnehmen läßt und als Meßschälchen dient. Die Abb. E-11 zeigt eine einfache Zentrifugiereinrichtung [14], bei der ein Glaszylinder mittels drei Spannschrauben auf den Präparateträger gepreßt wird und einen flüssigkeitsdichten Abschluß bildet. LARSON und

Mitarbeiter [15] beschreiben ein auseinandernehmbares Rohr, bei dem ein Kunststoffschälchen mittels einer Verschraubung und entsprechenden Gummiabdichtungen den Abschluß eines Glasrohres bildet. Einzelheiten sind aus Abb. E-12 zu ersehen. Von SÜE [16] werden für radiochemische und biologische Arbeiten

Glas-
zylinder
Spann-
vorrichtung

Abb. E-11
Auseinandernehmbarer Zentrifugeneinsatz

Glasrohr
Messing
Gummiring
Kunststoff-
schälchen
Gummiring
Messing
Messing

Abb. E-12
Zentrifugenrohr nach LARSON

Abb. E-13
Zentrifugiereinrichtung nach SÜE

Gummiring

Abb. E-14
Zentrifugeneinsatz zur Herstellung definierter Meßpräparate nach EVANS und HUSTON

die in Abb. E-13 dargestellten Zentrifugiereinrichtungen empfohlen. EVANS und HUSTON [17] verwenden zur Herstellung sehr dünner, gleichmäßiger Präparate einen Zentrifugiereinsatz aus Metall (Abb. E-14). Sehr vorteilhaft lassen sich Zentrifugierröhrchen aus Kunststoff verwenden [18]. Sie sind sehr billig, und man kann nach dem Zentrifugieren den unteren Teil abschneiden und als Präparateschälchen verwenden (Abb. E-15).

Die allgemeine Gefahr bei den auseinandernehmbaren Zentrifugierröhrchen, daß Flüssigkeitsanteile während des Zentrifugierens durch die Abdichtungen gedrückt werden und Verseuchungen bzw. Aktivitätsverluste verursachen können, ist bei den beschriebenen Kunststoffröhrchen nicht möglich. Schließlich

Abb. E-15
Zentrifugenröhrchen aus Plaste

Al-Platte

Vorrichtung zum Ausstoßen der Al-Platte

Abb. E-16
Gerät zur Herstellung gleichmäßiger Meßpräparate durch Eindampfen

sei in Abb. E-16 noch eine Apparatur aus Metall gezeigt, in der man gleichmäßige Präparate durch Eindampfen von Lösungen erzeugen kann. Prinzipiell eignet sich diese Anordnung auch als Zentrifugiereinsatz. Welche Methode bzw. welche Geräte zur Herstellung von reproduzierbaren Präparaten vorteilhaft einzusetzen sind, kann nicht generell entschieden werden. Ausschlaggebend dürften Arbeitsbedingungen wie Zeitbedarf, Genauigkeitsansprüche usw. sein.

B. EINIGES ZUR AUSWERTUNG VON STRAHLUNGSMESSUNGEN

Bei der Auswertung von Strahlungsmessungen ist der statistische Charakter des radioaktiven Zerfalls zu beachten. Erwartet man in einem bestimmten Zeitintervall t, das klein gegen die Halbwertszeit $T_{1/2}$ des untersuchten Radionuklids ist, $\bar{N}$ Zerfälle, dann können mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit $W(N)$ auch $N(\neq \bar{N})$ Zerfälle auftreten. Man muß sich nun für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(N)$ $(N = 0 \ldots \infty)$ interessieren, aus der sich schließlich die Schwankungen berechnen lassen. Das Ziel wird also darin bestehen, den mittleren statistischen Fehler ΔN zu berechnen, mit dem eine ermittelte Zerfallszahl N behaftet ist.

Die Wahrscheinlichkeit $W(N)$, daß bei n-maliger Wiederholung der Bestimmung der Zerfallsanzahl gerade N Zerfälle auftreten, beträgt

$$W(N) = \binom{n}{N} (1 - q)^{n-N} q^N \quad \text{mit} \quad N = 0, 1, 2, \ldots, n, \tag{E 1}$$

wobei q die Wahrscheinlichkeit für dieses Ergebnis bei einer Einzelbestimmung ist.

Der Erwartungswert $\bar{N}$ von N bezüglich dieser Verteilung ergibt sich zu

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{n} N \, W(N) = n \, q. \tag{E 2}$$

Ist die Zahl n der Bestimmungen der Zerfallsanzahl sehr groß, so daß q und N klein gegen n sind, folgt aus der Gleichung (E 1) mit Gleichung (E 2) die Poisson-Verteilung

$$W(N) = \frac{\bar{N}^N \cdot e^{-\bar{N}}}{N!}. \tag{E 3}$$

Die Poisson-Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der N Ereignisse stattfinden, wenn der Erwartungswert $\bar{N}$ beträgt. In unserem Fall sind die Ereignisse die im radioaktiven Präparat stattfindenden Zerfälle. Gleichung (E 3) gilt nur für kleine Zahlen, d. h., $\bar{N}$ darf nicht zu groß sein.

Die Poisson-Verteilung ist nur für ganze Zahlen definiert. In Abb. E-17 ist $W(N)$ für verschiedene Werte $\bar{N}$ dargestellt. Die Verteilung ist unsymmetrisch.

Abb. E-17
Poisson-Verteilung für verschiedene Erwartungswerte

Aus Gleichung (E 3) können weitere wichtige Beziehungen abgeleitet werden.

a) Summiert man über alle Wahrscheinlichkeiten ($N = 0 \ldots \infty$), so ergibt sich

$$\sum_{N=0}^{\infty} W(N) = 1, \tag{E 4}$$

d. h., mit Gewißheit wird irgendein Wert angenommen.

b) Die mittlere Zahl von Ereignissen beträgt

$$\frac{\sum_{N=0}^{\infty} N\,W(N)}{\sum_{N=0}^{\infty} W(N)} = \bar{N}. \tag{E 5}$$

Sie ist also gleich dem mathematischen Erwartungswert.

c) Das mittlere Quadrat der Ereigniszahl ist

$$\overline{N^2} = \bar{N}\,(\bar{N} + 1). \tag{E 6}$$

Nach diesen Überlegungen ist es nun möglich, den mittleren statistischen Fehler oder die mittlere statistische Schwankung ΔN zu berechnen. Dieser Fehler, der auch Standardabweichung σ heißt, folgt aus

$$\Delta N = \sigma = \sqrt{\overline{(N - \bar{N})^2}}. \tag{E 7}$$

Wegen $\overline{(N - \bar{N})^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2$ und unter Benutzung der Gleichungen (E 5) und (E 6) ergibt sich

$$\Delta N = \sigma = \sqrt{\bar{N}}. \tag{E 8}$$

Für die weiteren Rechnungen ist es zweckmäßig, die Poisson-Verteilung mit Hilfe der Stirlingschen Näherungsformel für $N!$ umzuschreiben. Wenn man noch voraussetzt, daß $|N - \bar{N}| \ll \bar{N}$ ist, geht die Poisson-Verteilung in die rechnerisch einfacher zu handhabende Gauß-Verteilung (vgl. Abb. E-18)

$$W(N - \bar{N}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{N}}} \cdot e^{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}}} \tag{E 9}$$

über, die die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Abweichung vom Erwartungswert angibt.

Abb. E-18 Gauß-Verteilung

Während bei kleinen $\bar{N}$-Werten eine geringfügige Verschiebung der Maxima der Poisson- bzw. der Gauß-Verteilung gegeneinander auftritt, muß sie bei größeren $\bar{N}$-Werten nicht mehr berücksichtigt werden (s. Abb. E-19).

Die bereits erwähnten Eigenschaften der Poisson-Verteilung bleiben erhalten. Analog zu den Gleichungen (E 4), (E 5) und (E 6) erhält man

a)
$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(N-\bar{N})\, \mathrm{d}(N-\bar{N}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-x^2}\, \mathrm{d}x = 1 . \qquad \text{(E 10)}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x} \mathrm{e}^{-x^2}\, \mathrm{d}x = \Phi(x)$$

ist das Gaußsche Fehlerintegral.

b)
$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} N\, W(N-\bar{N})\, \mathrm{d}(N-\bar{N})}{\int_{-\infty}^{+\infty} W(N-\bar{N})\, \mathrm{d}(N-\bar{N})} = \bar{N} . \qquad \text{(E 11)}$$

c)
$$\overline{N^2} = \bar{N}(\bar{N}+1) . \qquad \text{(E 12)}$$

Damit ergibt sich ebenfalls der gleiche mittlere statistische Fehler wie nach Gleichung (E 8), wenn man zur Berechnung eine Gauß-Verteilung zugrunde legt.

In Abb. E-18 ist die Gauß-Verteilung für einen bestimmten Erwartungswert $\bar{N}$ dargestellt. Ferner sind die Werte des einfachen, zweifachen und dreifachen mittleren statistischen Fehlers ($\pm \sqrt{\bar{N}}$, $\pm 2\sqrt{\bar{N}}$, $\pm 3\sqrt{\bar{N}}$) eingetragen. Man entnimmt der graphischen Darstellung der Gauß-Verteilung, daß mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auch Werte auftreten, die eine größere Abweichung vom Erwartungswert zeigen, als z. B. der mittlere statistische Fehler angibt. Die Frage, ob bei einer Einzelmessung das Ergebnis N z. B. im Intervall $(\bar{N} - \sqrt{\bar{N}}) \cdots (\bar{N} + \sqrt{\bar{N}})$ liegt, kann damit nicht eindeutig beantwortet werden. Vielmehr sind nur Aussagen über die Wahrscheinlichkeit möglich, ob dieser Fall eintritt.

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Einzelmessung in das Intervall $(\bar{N} - \sqrt{\bar{N}}) \cdots (\bar{N} + \sqrt{\bar{N}})$, d. h. in den durch den mittleren statistischen Fehler $\Delta N = \sigma = \pm \sqrt{\bar{N}}$ abgegrenzten Bereich fällt, läßt sich mit Gleichung (E 9) zu 68,3% berechnen. Wird der Bereich um den Erwartungswert durch den zweifachen bzw. dreifachen mittleren statistischen Fehler begrenzt, läßt sich die betreffende Wahrscheinlichkeit analog zu 95,4 bzw. 99,7% berechnen.

Abb. E-19 Vergleich der Poisson- mit der Gauß-Verteilung für die Erwartungswerte $\bar{N} = 1$ und 10

Unter der Größe N wurde bisher die Zahl der Zerfälle in einer radioaktiven Substanz verstanden. Werden diese Zerfälle mit einem Strahlungsmeßgerät etwa in der Weise gemessen, daß man die von einem Zählrohr gelieferten elektrischen Impulse zählt, kann sich die Verteilung der Impulse von der Verteilung der Zerfälle unterscheiden. Diese Veränderung ist dadurch möglich, daß sich der Verteilung der von den Zerfällen im radioaktiven Präparat herrührenden Impulse weitere Impulse überlagern. Gehorcht die Verteilung dieser überlagerten Impulse einer Poisson-Verteilung, dann folgt die Gesamtverteilung auch diesem Gesetz. Der Gesamtfehler ist dann mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu berechnen. Treten die zusätzlichen Impulse nicht zufällig auf oder ergeben sich Störungen in der Strahlenmeßanordnung, dann unterscheidet sich die Impulsverteilung von einer Poisson-Verteilung. Durch Bestimmung der Häufigkeit, mit der die verschiedenen Impulszahlen auftreten, ist es daher möglich, die „statistische Reinheit" einer Messung zu untersuchen.

Bei Strahlungsmessungen interessiert man sich aber weniger für die gemessenen Gesamtimpulszahlen N, sondern für die Zahl der Impulse pro Zeiteinheit, die sogenannte Zählrate z. Ist t die Zeit, während der die Impulse gemessen werden, gilt

$$z = \frac{N}{t}. \tag{E 13}$$

Für den mittleren statistischen Fehler Δz der Zählrate z ergibt sich

$$\Delta z = \frac{\Delta N}{t} = \frac{\sqrt{N}}{t} = \sqrt{\frac{z}{t}}. \tag{E 14}$$

Nach Gleichung (E 8) ist $\Delta N = \sqrt{\bar{N}}$. Bei einer Einzelmessung tritt nach Gleichung (E 9) $N = \bar{N}$ mit der größten Wahrscheinlichkeit auf. Für die Berechnung des mittleren statistischen Fehlers schreibt man deshalb $\Delta N = \sqrt{N}$. Der Fehler, der dabei auftritt, wird um so kleiner, je größer N ist.

Den mittleren statistischen Fehler der Impulszahl und der Zählrate kann man auch als relativen Fehler angeben. Wegen $\Delta z/z = (\Delta N/t)/(N/t) = \Delta N/N$ und $\Delta N = \sqrt{N} = \sqrt{zt}$ wird

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta z}{z} = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{zt}}. \tag{E 15}$$

Bei $N = 10000$ gemessenen Impulsen beträgt z. B. der relative mittlere statistische Fehler 1%, d. h., mit einer Wahrscheinlichkeit von $68{,}3\%$ fallen bei einer Messung die Impulszahlen in den Bereich von $9900 \cdots 10100$.

Für den mittleren statistischen Fehler einer Zählratenbestimmung, die sich z. B. aus der Differenz zweier Zählraten z_1 und z_2 ergibt, erhält man nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauß

$$\Delta z = \sqrt{(\Delta z_1)^2 + (\Delta z_2)^2}. \tag{E 16}$$

Nach Gleichung (E 14) ist

$$\Delta z_i = \sqrt{\frac{z_i}{t_i}},$$

so daß sich für den mittleren statistischen Fehler der Differenzzählrate ergibt

$$\Delta z = \sqrt{\frac{z_1}{t_1} + \frac{z_2}{t_2}}. \tag{E 17}$$

Die bereits erwähnte Prüfung der statistischen Reinheit einer Messung läßt sich einfach unter Verwendung von Summenhäufigkeitspapier (Wahrscheinlichkeitspapier) ausführen. Die Abszisse dieses Papiers ist linear geteilt, während die Ordinate so verzerrt ist, daß die Darstellung der Summenhäufigkeit

$$S(x) = \int_{-\infty}^{x} W(x) \, \mathrm{d}x \tag{E 18}$$

für die Gauß-Verteilung nach Gleichung (E 9) eine Gerade ergibt ($x = N - \bar{N}$). Diese Summenhäufigkeitsgerade läuft u. a. durch folgende Punkte:

N	$\bar{N}$	$\bar{N} - \sqrt{\bar{N}}$	$\bar{N} + \sqrt{\bar{N}}$	$\bar{N} - 2\sqrt{\bar{N}}$	$\bar{N} + 2\sqrt{\bar{N}}$
$S/\%$	50	15,9	84,1	2,3	97,7

Nach Bestimmung von $\bar{N}$ zeichnet man die Gerade gewöhnlich durch die Punkte ($\bar{N} - 2\sqrt{\bar{N}}$; 2,3%) und ($\bar{N} + 2\sqrt{\bar{N}}$; 97,7%) (s. Abb. E-20).

Abb. E-20 Darstellung der Summenhäufigkeit auf Wahrscheinlichkeitspapier

Da $\bar{N}$ aus endlich vielen Messungen ermittelt wird, ist die Standardabweichung $\sqrt{\bar{N}}$ selbst mit einem mittleren relativen Fehler von

$$\pm \frac{100}{\sqrt{2n-1}} \%$$

behaftet, wobei n die Zahl der Messungen ist. Bei 100 Messungen ergibt sich also ein mittlerer relativer Fehler von 7,1%. Die Abszissen der beiden Punkte,

die man zur Konstruktion der Summenhäufigkeitsgeraden benutzt, sind also nur auf

$$\Delta = \pm \frac{2\sqrt{N}}{\sqrt{2n-1}}$$

genau festgelegt. Eine experimentell aus n Messungen ermittelte Verteilung gehorcht also auch dann noch dem Gauß-Gesetz, wenn die Summenhäufigkeitsgerade in dem Bereich liegt, der durch die in Abb. E-20 gestrichelt gezeichneten Geraden begrenzt wird. In diesem Fall bezeichnet man die Messung als „statistisch rein".

Zur experimentellen Bestimmung der Summenhäufigkeitsgerade $S(N)$ wird für jedes $N(N_{min} \leqq N \leqq N_{max})$ die Prozentzahl der Meßwerte angegeben, die kleiner oder gleich N sind.

Es ist möglich, nicht für jedes N die Summenhäufigkeit zu berechnen, sondern die N-Werte in gleichgroße Klassen einzuteilen. Bei $n = 100$ z. B. ist eine Einteilung in 10 Klassen günstig, wobei die niedrigste Klasse N_{min} und die höchste Klasse N_{max} enthalten muß.

Literatur

[1] Benson, A. A., and M. Calvin: Science [New York] **105** (1947) 648.
[2] Calvin, M., C. Heidelberger, J. C. Reid, B. M. Tolbert and P. F. Yankwich: Isotopic. Carbon. New York 1949.
[3] Dodson, R. W., A. C. Graves u. a.: Nat. Nucl. Energy Series V-31. New York 1952.
[4] Wright, M. L.: Nature [London] **168** (1949) 289.
[5] Hufford, D. L., and B. H. Scott: MDDC 1515, 1945
[6] Hufford, D. L., and B. H. Scott: Nat. Nucl. Energy Series IV-14 B 1149. New York 1949.
[7] Weiss, C. F.: Radioaktive Standardpräparate. Berlin 1956.
[8] Broda, E., und T. Schönfeld: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II. Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie. Wien 1955.
[9] Süe, P.: Chim. analytique **24** (1942) 204.
[10] Armstrong, W. D., und J. Schubert: Analytic. Chem. **20** (1948) 270.
[11] Abers, E. L.: Nucleonics **3** (1948) 43.
[12] Wassiljew, W. G.: J. analytic. Chim. **10** (1955) 367.
[13] McKenzie, A. J., und L. A. Dean: Analytic. Chem. **20** (1948) 559.
[14] Cook, G. B., und J. F. Duncan: Modern Radiochemical Practice, 1948.
[15] Larson, F. C., A. R. Maas, C. V. Robinson and E. S. Gordon: Analytic. Chem. **21** (1949) 1206.
[16] Süe, P.: J. Chim. physique **39** (1942) 85.
[17] Evans, E. A., und J. L. Hoston: Analytic. Chem. **24** (1952) 1482.
[18] Comar, C. L., S. L. Hansard, S. L. Hood, M. P. Plumbe and B. F. Barentine: Nucleonics **8** (1951) 19.

I. KAPITEL
STRAHLUNGSDETEKTOREN

1. GRUPPE
GRUNDMESSUNGEN AN GASIONISATIONSDETEKTOREN

Einführung [1]—[6]

Für den Nachweis ionisierender Strahlung werden am häufigsten Detektoren mit Gasfüllung verwendet. Ionisierende Strahlung bewirkt in diesen Detektoren eine Ionisation des Gases. Diese dient zum Nachweis der Strahlung. Ionisationsdetektoren sind:

Ionisationskammern,
Proportionalzählrohre,
Geiger-Müller-Zählrohre,
Funkenzähler und
Nebelkammern.

Funkenzähler und Nebelkammern spielen bei der Anwendung radioaktiver Nuklide in der Technik keine Rolle.

In dieser Aufgabengruppe werden die charakteristischen Eigenschaften der Ionisationskammern, Proportionalzählrohre und Geiger-Müller-Zählrohre gemessen.

Die prinzipielle Wirkungsweise eines Ionisationsdetektors ist folgende: Tritt in Pfeilrichtung (Abb. 1) ionisierende Strahlung in den Detektor ein, so werden im

Abb. 1
Schaltung eines Gasionisationsdetektors

Raum zwischen Anode und Katode positive Ionen und Elektronen erzeugt, die durch das angelegte elektrische Feld entsprechend ihrer Ladung an der Katode oder Anode gesammelt werden. Dadurch entsteht am Widerstand R ein Impuls, der im Nachweisgerät registriert wird. Die Größe des Impulses U_R ist von der Art und der Energie der Strahlung, von den Daten des Detektors und von der angelegten Spannung U_K abhängig.

Aus Abb. 2 ist der Arbeitsbereich der Ionisationskammer $U_1 \cdots U_2$, der des Proportionalzählrohres $U_2 \cdots U_3$ und der des Geiger-Müller-Zählrohres $U_4 \cdots U_5$ ersichtlich.

Im Bereich $0 \cdots U_1$ steigt die Impulsamplitude proportional der Spannung an, da mit steigender Spannung die Wahrscheinlichkeit sinkt, daß die gebildeten Ionen rekombinieren oder aus dem elektrischen Feld diffundieren.

Im Bereich $U_1 \cdots U_2$ werden alle gebildeten Ionen von den Elektroden gesammelt, Rekombination und Diffusion finden nicht mehr statt. Dieser Bereich ist der Arbeitsbereich der Ionisationskammer. Oberhalb der Spannung U_2 setzt

Abb. 2
Impulshöhe als Funktion der Detektorspannung für den Nachweis von α-Strahlung und β-Strahlung

Gasverstärkung ein, dabei werden die primär gebildeten Ionen durch die vorliegende Feldstärke so stark beschleunigt, daß sie ihrerseits Ionenpaare bilden. Die Größe dieser Gasverstärkung ist im Arbeitsbereich der Proportionalzählrohre abhängig von der Art und der Energie der einfallenden Strahlung. Oberhalb der Spannung U_3 ist der Gasverstärkungsfaktor nur noch bedingt der Energie proportional und bei der Spannung U_4 unabhängig von der Art und Energie der Strahlung.

Die Spannung U_4 wird Geigerschwelle genannt. Zwischen U_4 und U_5 liegt der Arbeitsbereich der Geiger-Müller-Zählrohre.

Während der mechanische und elektrische Aufbau der Ionisationskammern sehr verschieden sein kann (Platten-, Zylinder-, Fingerhutkammern; Impuls- und Stromkammern), sind die Unterschiede im Aufbau zwischen Proportionalzählrohren und Geiger-Müller-Zählrohren nicht so groß, so daß sie unter dem Oberbegriff Zählrohre zusammengefaßt werden können.
Zählrohre werden unterschieden:
nach ihrer Arbeitsweise (Proportional- und Geiger-Müller-Zählrohre),
nach ihrem Entladungsmechanismus (selbstlöschende und nichtselbstlöschende Zählrohre),
nach ihrem mechanischen Aufbau (zylindrische Zählrohre, Glockenzählrohre, 2π- und 4π-Zählrohre, Flüssigkeitszählrohre und Durchflußzählrohre),
nach ihrer Gasfüllung (Edelgase, wasserstoffhaltige Gase, Bortrifluorid, Halogene),
nach der Strahlung, die sie registrieren (Zählrohre für α-, β-, γ-Strahlung, Röntgenstrahlung, kosmische Strahlung, Neutronenstrahlung).
Zählrohre können in Aufbau und Funktion weitgehend dem Meßvorgang angepaßt werden. Ihr Anwendungsbereich bei der Messung radioaktiver Nuklide ist praktisch unbegrenzt. Sie gehören daher zu den am häufigsten verwendeten Strahlungsdetektoren.

1.1. Charakteristik einer Ionisationskammer

1.1.1. Aufgabenstellung

Die Strom-Spannungscharakteristik einer zylindrischen Ionisationskammer ist aufzunehmen. Der Einfluß des Durchmessers der Innenelektrode soll untersucht werden.

1.1.2. Grundlagen

Der Aufbau und die Schaltung einer Ionisationskammer sind aus Abb. 3 zu entnehmen. Ionisationskammern bestehen aus zwei Elektroden und einem

Abb. 3 Schaltschema einer Ionisationskammer

dazwischenliegenden Gasraum. Die in den Gasraum einfallenden Teilchen ionisieren die Gasmoleküle und geben dabei einen Teil ihrer kinetischen Energie ab. Beim Bau der Ionisationskammer wird angestrebt, daß die gesamte kinetische Energie des Teilchens im Gasraum abgegeben wird, was durch entsprechende Größe des Gasraumes und durch entsprechend hohen Gasdruck erreicht wird.

Die Elektroden sind gegeneinander gut isoliert. Um den störenden Einfluß von Kriechströmen im Isolator zu vermeiden, ist dieser durch einen geerdeten Schutzring unterteilt.

Die angelegte Spannung kann je nach dem Aufbau der Ionisationskammer in weiten Grenzen variiert werden (10 bis 1000 V), wobei das Potential der Innenelektrode nahe dem Erdpotential liegt.

Bei Ionisationskammern wird zwischen Strom- und Impulskammern unterschieden. Mit Impulskammern werden die durch ionisierende Strahlung entstehenden Spannungsimpulse am Arbeitswiderstand R nach Amplitude und Impulsdichte gemessen. Mit Stromkammern, die bei der Anwendung von Radionukliden am häufigsten zum Einsatz kommen, wird der durch eine Strahlung hervorgerufene Ionisationsstrom gemessen. Als Meßgerät dient ein Elektrometer, das Ionisationsströme von etwa 10^{-10} A zu messen gestattet.

Der Verlauf der Strom-Spannungscharakteristik geht aus Abb. 4 hervor. Mit steigender Kammerspannung U_K nimmt der Ionisationsstrom zu (Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes). Oberhalb der Sättigungsspannung U_{K_s} steigt der Ionisationsstrom nicht mehr an, und es wird der Sättigungsstrom i_s gemessen.

Im Spannungsbereich $0 \dots U_{K_s}$ findet Rekombination und Diffusion statt. Bei Spannungen größer als U_{K_s} werden alle gebildeten Ionen an den Elektroden gesammelt.

Da mit Ionisationskammern im Sättigungsbereich gearbeitet wird, muß die Arbeitsspannung größer als U_{K_s} gewählt werden.

Sättigungsstrom und Sättigungsspannung hängen vom Bau der Ionisationskammer (Durchmesser und Länge der Kammer, Durchmesser der Innenelektrode), von der Gasart und vom Gasdruck ab. Die Strom-Spannungscharakteristik der Ionisationskammer $i = f(U_K)$ ist daher eine ihrer wesentlichsten Kenngrößen.

Abb. 4 Ionisationskammerstrom als Funktion der angelegten Kammerspannung

1.1.3. *Zubehör*

1 Ionisationskammer
1 Arbeitswiderstand (Hochohmwiderstand $10^9 \dots 10^{11}$ Ω)
1 Gleichspannungsverstärker
1 Netzgerät für Gleichspannung
1 Potentiometer
1 Voltmeter
Abschirmmaterial
1 Strahlungsquelle (β-Strahler, Aktivität A = einige mCi)

1.1.4. *Arbeitsanleitung*

Als Ionisationskammer steht eine mit Luft von Atmosphärendruck gefüllte Kammer mit auswechselbaren Innenelektroden verschiedener Durchmesser zur Verfügung. Die Strom-Spannungscharakteristiken dieser Kammer werden für verschiedene Innenelektroden gemessen und in dem Diagramm $i = f(U_K)$ dargestellt. Aus diesem Diagramm wird die Abhängigkeit von U_{K_s} und i_s vom Durchmesser der Innenelektrode ermittelt und $U_{K_s} = f(r_i/r_a)$ und $i_s = f(r_i/r_a)$ graphisch dargestellt (r_i = Radius der Innenelektrode, r_a = Radius der Außenelektrode). Es ist zu erwarten, daß U_{K_s} mit steigendem Durchmesser der Innenelektrode kleiner wird, da die zur Erzeugung des Sättigungsstromes nötige Sättigungsfeldstärke bei dicken Innenelektroden durch kleine Kammerspannungen erreicht wird. Wegen der Schwierigkeit der Festlegung von U_{K_s} wird bei der Auswertung diejenige Spannung als U_{K_s} definiert, bei der 90% des Sättigungsstromes erreicht sind.

Der Kurvenverlauf $i_s = f(r_i/r_a)$ besitzt ein Maximum. Da sich mit steigendem Durchmesser das Gasvolumen verkleinert, verringert sich i_s. Andererseits ent-

stehen bei dünnen Elektroden infolge ungleichmäßiger Feldstärkeverteilung Rekombinationsverluste. Mit dicker werdender Innenelektrode werden die Rekombinationsverluste geringer und damit i_s größer. Infolge dieser gegenläufigen Effekte ist ein Maximum von i_s zu erwarten.

1.1.5. *Beispiel*

Als Ergebnis der Messungen sind in den Abb. 5 und 6 $i = f(U_K)$, $U_{K_s} = f(r_i/r_a)$ und $i_s = f(r_i/r_a)$ graphisch dargestellt. Das Maximum von i_s liegt bei der verwendeten Ionisationskammer bei $r_i/r_a = 0{,}2$.

Abb. 5 Ionisationskammerstrom als Funktion der Kammerspannung für verschiedene Verhältnisse der Elektrodenradien

Abb. 6
Sättigungsstrom und -spannung einer Ionisationskammer in Abhängigkeit vom Verhältnis der Elektrodenradien

1.2. Charakteristik eines Proportionalzählrohres

1.2.1. *Aufgabenstellung*

Die Charakteristik eines Proportionalzählrohres ist für α- und β-Strahlung zu messen.

1.2.2. *Grundlagen*

Das Proportionalzählrohr besteht aus einem zylindrischen Mantel (Katode) und einem axial angeordneten, sehr dünnen Zähldraht (Anode). Die Abmessungen können dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden. Als Füllgase werden Edelgase oder organische Dämpfe verwendet. Der Gasdruck beträgt im Mittel einige hundert Torr.

Die durch ionisierende Strahlung im Proportionalzählrohr gebildeten Elektronen bewegen sich in Richtung auf den Zähldraht und werden in Zähldrahtnähe durch die dort herrschende sehr hohe Feldstärke so stark beschleunigt, daß sie beim Zusammenstoß mit Gasmolekülen diese ebenfalls ionisieren. Dadurch wird die ionisierende Wirkung der Strahlung vervielfacht. Der Gasverstärkungsfaktor gibt die Größe dieser Vervielfachung an; er ist abhängig von der Spannung und beträgt bei Proportionalzählrohren etwa $10^2 \cdots 10^5$.

Da die Gasverstärkung von der Spannung abhängt, muß U geeignet gewählt werden. Während der Messung muß allerdings die Spannung konstant bleiben, da sonst zwischen der Energie der einfallenden Strahlung und der Impulsgröße keine Proportionalität besteht.

Während sich die Elektronen in sehr kurzer Zeit (etwa 10^{-8} s) am Zähldraht sammeln, benötigen die positiven Ionen etwa 10^{-3} s, um an die Katode zu gelangen. Das Proportionalzählrohr ist aber in wesentlich kürzerer Zeit (etwa 10^{-6} s) wieder voll arbeitsfähig, weil die positiven Ionenwolken auf den Feldverlauf keinen großen Einfluß haben. Bei Proportionalzählrohren spielt die Auflösungszeit (s. Aufgabe 1.4.) daher eine untergeordnete Rolle.

Die Lebensdauer eines Proportionalzählrohres hängt von der Art der Gasfüllung ab. Zählrohre mit nichtdissoziierenden Gasen haben eine sehr große Lebensdauer. Um den Gasverstärkungsfaktor zu erhöhen, werden mehratomige Gase zugesetzt, deren Moleküle beim Entladungsmechanismus dissoziieren. Dadurch wird die Gaszusammensetzung geändert und das Gas verbraucht. Die Anzahl der pro Impuls dissoziierten Gasmoleküle ist von der Arbeitsspannung abhängig.

Der Vorteil der Proportionalzählrohre gegenüber Ionisationskammern besteht darin, daß die Impulse wesentlich größer sind. Sie werden daher zur Zählung einzelner Teilchen verwendet. Im Gegensatz zu Geiger-Müller-Zählrohren kann das Proportionalzählrohr die einfallenden Teilchen nach Art und Energie unterscheiden. Dieser Vorteil wird vor allem beim Nachweis von α-Teilchen und Neutronen ausgenutzt. α-Teilchen erzeugen wegen ihrer sehr hohen spezifischen Ionisation des Gases sehr große Impulse, während β- oder γ-Strahlung nur kleine Impulse liefert. Eine entsprechend eingestellte Eingangsempfindlichkeit der Registrieranordnung ermöglicht, daß nur die α-Teilchen gezählt werden.

Das gleiche gilt für den Nachweis von langsamen Neutronen. Als Gas im Proportionalzählrohr wird BF_3 verwendet. Im Bor ist das Borisotop $^{10}_{5}B$ enthalten, das mit langsamen Neutronen mit großer Wahrscheinlichkeit reagiert und dabei α-Teilchen emittiert ($^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He$). Die α-Teilchen rufen im Proportionalzählrohr Impulse hervor.

1.2.3. Zubehör

1 Proportionalzählrohr
1 Breitbandlinearverstärker mit Kabelanpassungsstufe
1 Zählgerät
1 α-Strahlungsquelle
1 β-Strahlungsquelle

1.2.4. Arbeitsanleitung

Ob ein in das Proportionalzählrohr fallendes ionisierendes Teilchen registriert wird oder nicht, hängt von Art, Energie und Einstrahlrichtung des Teilchens, von der Zählrohrspannung, vom Verstärkungsgrad des Verstärkers und von der Eingangsempfindlichkeit des Zählgerätes ab.

Die Arbeitsspannung des Zählrohrs ist zu bestimmen. Dazu wird die Charakteristik $z = f(U)$ aufgenommen. Da nur die Teilchen registriert werden, deren Impulshöhe größer als die Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers ist, und mit steigender Zählrohrspannung die Impulshöhe wächst, tritt beim Proportionalzählrohr ein Plateau (konstante Zählrate über einen größeren Spannungsbereich) nur unter der Bedingung auf, daß die gesamte Strahlung einer Strahlungsquelle registriert wird.

Bei α-Teilchen hängt der Anstieg der Kurve sehr stark von der Geometrie der Meßanordnung ab. Je mehr die Eintrittsrichtungen der α-Teilchen in das Proportionalzählrohr divergieren, desto mehr unterscheiden sie sich in ihrer Energie, und der Anstieg zum Plateau wird entsprechend flacher. Bei der Messung mit α-Strahlern muß darauf geachtet werden, daß die Strahlungsquelle unmittelbar unter dem Zählrohrfenster angebracht wird, weil sonst wegen der geringen Reichweite die α-Teilchen nicht in das Zählrohr gelangen.

Da β-Strahlungsquellen ein kontinuierliches Energiespektrum besitzen, erhält man nur dann ein Plateau, wenn die Verstärkung so groß gewählt wird, daß auch die energiearmen β-Teilchen registriert werden. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist der Anstieg steiler und das Plateau kürzer.

1.2.5. Beispiel

Die Charakteristik eines Proportionalzählrohres wurde für eine α-Strahlungsquelle und eine β-Strahlungsquelle aufgenommen.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 7 graphisch dargestellt. Die Kurven entsprechen dem theoretisch erwarteten Verlauf.

Danach wurden für verschiedene Abstände $a = 10$ cm, 15 cm, 20 cm und 30 cm die Charakteristiken für eine β-Strahlungsquelle gemessen. Aus den Kurven in Abb. 8 ist zu ersehen, daß die Charakteristik ein um so besseres Plateau aufweist, je größer der Abstand ist. (Bei größeren Abständen verlieren auch die energiereichen β-Teilchen ihre ganze Energie im Proportionalzählrohr, weil sie vorher in Luft abgebremst werden.)

Abb. 7 Zählrate eines Proportionalzählrohrs als Funktion der Zählrohrspannung für α- und β-Strahlung

Abb. 8 Zählrate eines Proportionalzählrohrs als Funktion der Zählrohrspannung für β-Strahlung bei verschiedenen Abständen zwischen Zählrohr und Strahlungsquelle

1.3. Charakteristik eines Geiger-Müller-Zählrohres

1.3.1. Aufgabenstellung

Die Charakteristik eines Geiger-Müller-Zählrohres ist aufzunehmen und graphisch darzustellen. Die Abhängigkeit der Einsatzspannung von der Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers soll ermittelt werden, Plateaulänge und Steigung sind anzugeben, der Nulleffekt ist zu messen.

1.3.2. Grundlagen

Geiger-Müller-Zählrohre sind mechanisch genauso aufgebaut wie Proportionalzählrohre. Sie arbeiten jedoch im Auslösebereich. Geiger-Müller-Zählrohre enthalten als Zählgas ein Gemisch aus etwa 90 Torr Edelgas (z. B. Argon) und 10 Torr Löschgas (z. B. Alkohol). Die Feldstärke in unmittelbarer Zähldrahtnähe ist so groß, daß in den Elektronenlawinen auch energiearme Photonen entstehen. Bei der Wechselwirkung der Photonen mit Gasmolekülen entstehen Photoelektronen, die neue Entladungszentren bilden. Dadurch wird die Elektronenlawine längs des gesamten Zähldrahtes ausgeweitet. Die Größe des erzeugten Impulses ist nicht mehr abhängig von Art und Energie der Strahlung, sondern nur noch von der am Zählrohr anliegenden Spannung und der Zähldrahtlänge. Der Gasverstärkungsfaktor beträgt etwa $10^8 \cdots 10^{10}$.

Die Gasentladung längs des gesamten Zähldrahtes kommt zum Erlöschen, wenn in etwa 10^{-8} s alle Elektronen auf dem Zähldraht gesammelt sind und sich danach nur noch positiv geladene Ionen um den Zähldraht befinden. Durch diesen positiv geladenen Ionenschlauch wird die Feldstärke so herabgesetzt, daß noch entstehende Photoelektronen oder weiter einfallende ionisierende Teilchen keine Gasentladung auslösen können. Das Geiger-Müller-Zählrohr ist etwa 10^{-4} s für die weitere Zählung unempfindlich. Erst nachdem die positiven Ionen auf der Katode gesammelt sind und ihre Ladung abgegeben haben, stellt sich die normale Feldstärke wieder ein und das Geiger-Müller-Zählrohr ist wieder zählbereit.

Beim Aufprall der Ionen auf die Katode können Sekundärelektronen oder Bremsstrahlung erzeugt werden, die ohne Einwirkung von außen einen weiteren Zählimpuls auslösen. Diese Nachentladungen verfälschen das Meßergebnis. Bei den selbstlöschenden Zählrohren werden Nachentladungen durch das Löschgas weitgehend verhindert. Die Löschgasmoleküle übernehmen die Ladungen der Edelgasionen, so daß beim Aufprall auf die Katode nur Löschgasionen vorhanden sind. Diese neutralisieren sich so, daß die kinetische Energie beim Aufprall nicht zur Erzeugung von Sekundärelektronen oder Bremsstrahlung, sondern zu ihrer Dissoziation verbraucht wird. Durch den Zerfall der Löschgasmoleküle ergibt sich eine begrenzte Lebensdauer, die etwa 10^8 Impulse beträgt. Bei der Verwendung von Halogenen als Löschgas erhöht sich die Lebensdauer auf etwa 10^{10} Impulse, weil ihre Dissoziationsprodukte rekombinieren. Halogenzählrohre benötigen außerdem eine niedrigere Arbeitsspannung von etwa 400 V gegenüber etwa 1000 V bei Zählrohren mit Alkoholzusatz.

Der Spannungsbereich eines Geiger-Müller-Zählrohres liegt zwischen der Einsatzspannung U_E und einer oberen Spannung, bei der das Zählrohr in das Gebiet der Glimmentladung übergeht (Abb. 9). Die Einsatzspannung entspricht etwa

Abb. 9 Zählrohrcharakteristik

der Geiger-Schwelle und ist außer von den Daten des Zählrohres von der Eingangsempfindlichkeit der Registrieranordnung abhängig. Das Gebiet der Glimmentladung muß beim Arbeiten mit Geiger-Müller-Zählrohren vermieden werden. Zwischen beiden Spannungen liegt das Plateau des Zählrohres. Die Arbeitsspannung wird in das untere Drittel des Plateaus gelegt, und es gilt:

$$U_A = U_E + \text{etwa } 100 \text{ V}.$$

Das Plateau des Geiger-Müller-Zählrohres zeigt eine Steigung, die durch Nachentladungen verursacht wird. Nachentladungen lassen sich nie ganz vermeiden, und die Wahrscheinlichkeit ihres Entstehens steigt mit zunehmender Spannung und mit dem Lebensalter des Zählrohres. Die Steigung s wird als relative Zählratenänderung pro 100 V Spannungsänderung definiert:

$$s = \frac{\Delta z}{z} \cdot 100\,\%/100 \text{ V} \tag{1.1}$$

und beträgt einige Prozent.

Außerdem ist bei der Messung mit Geiger-Müller-Zählrohren der Nulleffekt zu beachten. Er wird verursacht durch die Umgebungsstrahlung (kosmische Strahlung, natürliche Radioaktivität der Erdoberfläche und der zum Bau des Zählrohres verwendeten Materialien sowie Strahlungspegel des Arbeitsraumes). Der Nulleffekt ist für die jeweilige Meßanordnung eine Konstante, und es ist zweckmäßig, ihn vor jeder Messung zu bestimmen.

1.3.3. Zubehör

1 Geiger-Müller-Zählrohr
1 Zählgerät
1 Zusatzgerät zur Änderung der Eingangsempfindlichkeit
1 Strahlungsquelle

1.3.4. Arbeitsanleitung

Zunächst ist die Charakteristik des Geiger-Müller-Zählrohres aufzunehmen. Die Einsatzspannung U_E wird bestimmt und die Arbeitsspannung $U_A = U_E + 100$ V festgelegt. Der Abstand Strahlungsquelle—Zählrohr wird so eingestellt, daß die Zählrate etwa 2000 min^{-1} beträgt. Bei dieser Zählrate ist der Einfluß der Auflösungszeit vernachlässigbar. Die Charakteristik des Zählrohrs $z = f(U)$ wird in Spannungsschritten von 20 V aufgenommen. Wenn die Zählrate rascher zu steigen beginnt, als auf Grund des Plateauanstiegs zu erwarten ist, wird die Messung sofort abgebrochen (Gefahr der Glimmentladung). Aus der Charakteristik sind Plateaulänge und Steigung zu ermitteln. Die Steigung errechnet sich aus

$$s = \frac{z(U_A + 50\,\mathrm{V}) - z(U_A - 50\,\mathrm{V})}{z U_A} \cdot 100\,\%/100\,\mathrm{V}. \qquad (1.2)$$

Anschließend wird der Nulleffekt mit einem relativen mittleren Fehler von 3% bestimmt.

Abb. 10 Schaltung zur Ermittlung der Abhängigkeit der Einsatzspannung von der Eingangsempfindlichkeit des Zählgerätes

Zuletzt ist die Abhängigkeit der Einsatzspannung von der Eingangsempfindlichkeit zu ermitteln. Dazu wird ein Zusatzgerät verwendet (Abb. 10). Für die einzelnen Schalterstellungen, die verschiedenen Verstärkungsgraden des Zählrohres entsprechen, ist die Einsatzspannung U_E zu bestimmen.

1.3.5. Beispiel

Die Charakteristik eines Geiger-Müller-Glockenzählrohres wurde aufgenommen. Die Meßwerte aus Tabelle 1 sind in Abb. 11 graphisch dargestellt. Aus der Zeichnung wurden folgende Werte entnommen:

$$U_E = 1100 \text{ V}, \quad U_A = 1200 \text{ V}, \quad \text{Plateaulänge } 200 \text{ V}.$$

Für die Steigung des Plateaus im Arbeitspunkt ergibt sich:

$$s = \frac{2240 - 2215}{2225} \cdot 100\,\%/100 \text{ V},$$

$$s = 1{,}1\,\%/100 \text{ V}.$$

Tabelle 1: Meßprotokoll

U V	N	t min	z min^{-1}
1100	10^4	5,97	1675
1120		4,85	2060
1140		4,62	2165
1160		4,48	2230
1180		4,52	2210
1200		4,52	2210
1220		4,49	2230
1240		4,43	2260
1260		4,49	2230
1280		4,52	2210
1300		4,48	2230
1320		4,56	2195
1340		4,38	2285
1360		4,44	2250
1380		4,29	2330

Die Messung des Nulleffektes ergab:

$$N_0 = 10^3, \quad t_0 = 23{,}2 \text{ min}, \quad z_0 = (43 \pm 1) \text{ min}^{-1}.$$

Die Abhängigkeit der Einsatzspannung von der Eingangsempfindlichkeit wurde mit der Meßanordnung nach Abb. 10 ermittelt. Die Meßergebnisse sind in Abb. 12 und Abb. 13 dargestellt. Die Verstärkung ist in relativen Einheiten angegeben, die aus dem reziproken Spannungsteilerverhältnis berechnet wurden.

Abb. 11
Zählrate als Funktion der Zählrohrspannung

Abb. 12
Zählrate als Funktion der Zählrohrspannung für verschiedene Spannungsteilerverhältnisse

Abb. 13
Einsatzspannung in Abhängigkeit vom Spannungsteilerverhältnis

1.4. Bestimmung der axialen und radialen Empfindlichkeit eines Zylinderzählrohres

1.4.1. Aufgabenstellung

Die Empfindlichkeit eines Zylinderzählrohres ist axial und radial nach verschiedenen Methoden zu bestimmen.

1.4.2. Grundlagen

Ein zylindrisches Geiger-Müller-Zählrohr ist nicht über seine ganze Länge für einfallende Strahlung gleich empfindlich. Der Grund dafür liegt in seinem Aufbau (Abb. 14). Die an beiden Enden über den Zähldraht geschobenen Glasrohre begrenzen den Bereich, in dem sich die Ionenlawine ausbilden kann.

Abb. 14 Längsschnitt durch ein Zählrohr

Die Empfindlichkeit ändert sich aber nicht sprunghaft, sondern stetig. Das liegt daran, daß die Divergenz der Strahlung an den Grenzen des empfindlichen Volumens die Empfindlichkeit verringert. Außerdem können bei γ-Strahlung die durch Photo-, Compton- und Paarbildungseffekt in den Grenzbereichen erzeugten Elektronen so abgelenkt werden, daß sie aus dem empfindlichen Volumen des Zählrohres heraustreten.

Die Untersuchung der Empfindlichkeit radial zur Zählrohrachse ergibt bei der Messung mit gebündelter γ-Strahlung Randeffekte (Abb. 15). Die in Richtung A eintretende γ-Strahlung führt zu mehr Wechselwirkungsprozessen als die in Richtung B, weil die durchstrahlte Materialmenge größer ist. Daraus ergibt sich an den Rändern eine etwas größere Zählrate.

1.4.3. Zubehör

1 Zylinderzählrohr
1 Zählgerät
Material zur Abschirmung und Ausblendung der Strahlung
β- und γ-Strahlungsquellen

1.4.4. Arbeitsanleitung

Die axiale Empfindlichkeit wird nach zwei Methoden bestimmt (Abb. 16). Bei der Methode 1 sind Strahlungsquelle und Abblendmaterial ortsfest angebracht und das Zählrohr wird verschoben. Bei der Methode 2 sind Strahlungsquelle und

Zählrohr ortsfest angebracht und das Absorberrohr wird verschoben. Um den Einfluß der Divergenz der Strahlung zu verringern, wird der Abstand Strahlungsquelle—Absorber sehr groß und der Abstand Absorber—Zählrohr sehr klein gewählt. Die Zählrate wird für verschiedene Lagen des Zählrohres bzw. des Absorbers gemessen.

Abb. 15 Verlauf der Zählrate in Abhängigkeit vom Strahlungseinfall bei radialer Bestrahlung

Abb. 16 Methoden zur Messung der axialen Empfindlichkeit

Die radiale Empfindlichkeit wird bestimmt, indem ein gut kollimiertes γ-Strahlungsbündel das Zählrohr radial abtastet. Um den Meßeffekt bei den gebräuchlichen dünnwandigen Zylinderzählrohren zu verbessern, wird ein eng anliegendes Aluminiumrohr über das Zählrohr geschoben.

1.4.5. Beispiel

Die axiale und radiale Empfindlichkeit eines Zylinderzählrohres wurde nach den in der Arbeitsanleitung angegebenen Methoden für β- und γ-Strahlung bestimmt, indem die Zählrate als Funktion der Verschiebungslänge gemessen wurde. Die Meßergebnisse sind in Abb. 17 dargestellt. Die empfindliche Länge wurde zu 7,3 cm bestimmt. Die Unterschiede der Werte beider Methoden sind auf die Divergenz der Strahlung zurückzuführen.

Abb. 18 zeigt das Ergebnis der Messung der radialen Empfindlichkeit eines Zylinderzählrohres mit Aluminiumhülse.

Abb. 17 Zählrate als Funktion der Zählrohrlänge zur Bestimmung der axialen Empfindlichkeit

Abb. 18 Zählratenverlauf bei radialer Bestrahlung

1.5. Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit von Geiger-Müller-Zählrohren

1.5.1. *Aufgabenstellung*

Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Geiger-Müller-Zylinderzählrohres ist für γ-Strahlung zu bestimmen.

1.5.2. *Grundlagen*

Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres ist die Wahrscheinlichkeit, mit der ein in das Zählrohr einfallendes Teilchen oder Quant einen Impuls auslöst. Sie ist das Verhältnis der Zahl registrierter Impulse zu der in das empfind-

liche Volumen einfallenden Anzahl Teilchen oder Quanten. Für unmittelbar ionisierende Teilchen, wie z. B. α- und β-Teilchen, ist die Ansprechwahrscheinlichkeit $f_{eff} = 1$. Bei Messungen mit Neutronen und γ-Quanten, die nicht unmittelbar ionisieren, ist die Kenntnis der Ansprechwahrscheinlichkeit wichtig, weil f_{eff} stark vom Wert 1 abweicht. Neutronen lösen Impulse nur über eine Kernreaktion aus (z. B. ${}^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{7}_{3}Li + {}^{4}_{2}He$). Für Neutronen ist f_{eff} deshalb von der Zahl der reagierenden Kerne, von deren Einfangquerschnitt und von der Wahrscheinlichkeit abhängig, mit der die bei der Kernreaktion entstandenen Teilchen einen Zählrohrimpuls auslösen.

Bei γ-Strahlung werden Elektronen durch Photo-, Compton- und Paarbildungseffekt ausgelöst. Für γ-Strahlung hängt f_{eff} daher von der Energie der Quanten, von dem Katoden- und Ummantelungsmaterial, von der Gasfüllung des Zählrohres und von der Einstrahlrichtung ab und liegt in der Größenordnung von einigen ‰ bis 2%.

Die Ansprechwahrscheinlichkeit ist nicht exakt zu berechnen, sondern muß experimentell bestimmt werden. Voraussetzung für ihre experimentelle Ermittlung ist eine γ-Strahlungsquelle bekannter Aktivität. Unter der vereinfachenden Annahme, daß andere Meßeinflüsse, wie Absorption, Streuung, begrenztes Auflösungsvermögen usw., vernachlässigbar klein sind, besteht zwischen der Zählrate z und der Aktivität A die folgende Beziehung (z in $\min^{-1}$, A in mCi):

$$z = 2{,}22 \cdot 10^9 \cdot G f_{eff} \nu A, \tag{1.3}$$

dabei ist

G der Geometriefaktor und

ν die Anzahl der pro Zerfall emittierten Quanten.

Der Geometriefaktor für Zylinderzählrohre kann berechnet werden. Die Formeln zu seiner Berechnung sind in Aufgabe 8.1. zusammengefaßt. Die Größe ν ist aus dem Zerfallsschema des verwendeten Radionuklids zu entnehmen. Bei Kenntnis von A und ν und Berechnung von G kann f_{eff} durch Zählratenmessung ermittelt werden.

Bei der Anwendung von Radionukliden in der Technik wird die Ansprechwahrscheinlichkeit oft in der Form Empfindlichkeit = Zählrate pro Dosisleistung z/J_L angegeben (s. Gruppe 10). Der Wert für z/J_L ist meßtechnisch leicht zu bestimmen. Bei einer Strahlenquelle bekannter Aktivität ergibt sich J_L im Abstand a aus der Beziehung

$$J_L = \frac{K_\gamma A}{a^2}, \tag{1.4}$$

wobei K_γ die Dosiskonstante in mRm²/mCi h ist. Im Abstand a wird dann die Zählrate z bestimmt. Die Werte für f_{eff} oder z/J_L gelten nur für das verwendete Zählrohr und die verwendete Strahlungsart.

1.5.3. Zubehör

1 Geiger-Müller-Zylinderzählrohr
1 Zählgerät
2 Strahlungsquellen ^{60}Co
1 Strahlungsquelle ^{137}Cs

1.5.4. *Arbeitsanleitung*

Die Zählrate und der Abstand zwischen Zählrohr und Strahlungsquelle werden gemessen, und die anderen für die Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit nötigen Werte werden berechnet. Die Zählrate wird so groß gewählt, daß das begrenzte Auflösungsvermögen des Zählrohres nicht berücksichtigt werden muß. Die Ansprechwahrscheinlichkeit wird für die Einstrahlung senkrecht zur Zählrohrachse bestimmt. Fehlerabschätzungen sind vorzunehmen. Die zur Rechnung nötigen Werte sind:

	$t_{1/2}$ a	ν	K_γ $\frac{\text{mR m}^2}{\text{mCi h}}$
^{137}Cs	33	1	0,355
^{60}Co	5,3	2	1,32

1.5.5. *Beispiel*

Die Zählrate wurde für verschiedene Abstände a gemessen. Die Aktivität der ^{60}Co-Strahlungsquelle betrug $A = (3{,}1 \pm 0{,}3)\ \mu\text{Ci}$. Mit einem Al-Filter $f = 70$ mg/cm^2 wurde die β-Strahlung absorbiert. Der Geometriefaktor wurde aus der Formel (8.6)

$$G = \frac{1}{\pi} \arc\tan \frac{e\, r}{\sqrt{(a^2 - r^2)(a^2 + e^2 - r^2)}}$$

berechnet. f_{eff} ergibt sich aus (1.3) zu

$$f_{\text{eff}} = \frac{z}{2{,}22 \cdot 10^9\, G\, \nu\, A}.$$

Tabelle 2: Meß- und Rechenwerte
($2r = 25$ mm, $2e = 136$ mm, $N = 10^4$,
$A = (3{,}1 \pm 0{,}3)\ \mu\text{Ci}$, $\nu = 2$, $z_0 = (120 \pm 5)\ \text{min}^{-1}$)

a mm	G	t min	z min^{-1}	f_{eff}
152,5	0,01063	6,20	1492	0,0102
166,5	0,00904	7,26	1257	0,0101
179,5	0,00786	8,24	1093	0,0101
192,5	0,00687	9,57	936	0,0099
210,5	0,00580	10,62	822	0,0103
229,5	0,00493	12,42	685	0,0101
245,5	0,00433	13,74	608	0,0102
263,5	0,00377	15,29	534	0,0103
274,5	0,00349	16,78	476	0,0099
293,5	0,00306	18,18	430	0,0102

Für $a = 210{,}5$ mm wurde die Empfindlichkeit z/J_L berechnet:

$$\frac{z}{J_L} = \frac{z\,a^2}{K_\gamma A} = \frac{822\,\text{min}^{-1}\,0{,}2105^2\,\text{m}^2\,\text{mCi h}}{1{,}32\,\text{mR m}^2\,3{,}1\cdot 10^{-3}\,\text{mCi}} = \frac{8901\,\text{min}^{-1}}{\text{mR h}^{-1}}.$$

Die Messungen wurden mit Strahlungsquellen größerer Aktivität bei größeren Abständen wiederholt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3: Meßergebnisse
Meßprotokoll

	a m	z min^{-1}	G	f_{eff}	$\frac{z}{J_L}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{mR h}^{-1}}$
^{60}Co	4,5	4768 ± 15	$13{,}4\cdot 10^{-6}$	0,0101	9176
^{137}Cs	2,6	5157 ± 16	$40{,}0\cdot 10^{-6}$	0,0053	7640

1.6. Bestimmung der Auflösungszeit eines Geiger-Müller-Zählrohres

1.6.1. Aufgabenstellung

Die Auflösungszeit eines Geiger-Müller-Zählrohres ist nach der Zwei-Präparate-Methode und mit einer Totzeitstufe zu bestimmen.

1.6.2. Grundlagen

Jede Meßanordnung, bestehend aus Detektor, Meßverstärker und Zählgerät, ist nach einem Impuls eine Zeitlang unempfindlich und hat dadurch ein begrenztes Auflösungsvermögen. Die Auflösungszeit von Verstärkern und Zählgeräten mit elektronischen Untersetzern ist im wesentlichen durch die Impulsform bestimmt und kann ohne allzu große Schwierigkeiten kleiner als die Auflösungszeit des Geiger-Müller-Zählrohres gehalten werden. Daher ist das Auflösungsvermögen bei der Meßanordnung mit einem Geiger-Müller-Zählrohr durch die Auflösungszeit des Zählrohres bestimmt. Die Auflösungszeit ist etwas größer als die Totzeit des Geiger-Müller-Zählrohres, fällt jedoch bei Verwendung empfindlicher Verstärker nahezu mit ihr zusammen.

Die Totzeit τ_t eines Geiger-Müller-Zählrohrs wird durch die Zeit bestimmt, in der die positive Raumladungswolke von Zähldrahtnähe zur Katode wandert. Während dieser Zeit ist die Feldstärke im Zählrohr so weit herabgesetzt, daß ankommende Teilchen keine Gasentladung auslösen können. Da die Feldstärke erst allmählich die ursprüngliche Größe wieder erreicht, sind die nach Ende der Totzeit entstehenden Impulse noch klein und haben erst nach der Wieder-

erholungszeit τ_w die volle, normale Amplitude. Um einen Verstärker zum Ansprechen zu bringen, ist eine Mindestamplitude erforderlich, die nach der Auflösungszeit τ erreicht wird (s. Abb. 19).

Abb. 19
Impulsamplitudenverlauf vom Zeitpunkt der Zündung an gerechnet

Die Auflösungszeit ist nicht nur von den Daten des Zählrohres (Katodendurchmesser und Gasdruck) abhängig, sondern auch das Alter des Zählrohres und die Zählrate beeinflussen sie. Zwischen der Auflösungszeit τ, gemessener Zählrate z und wahrer Zählrate z_w besteht die Beziehung

$$z_w = \frac{z}{1 - z\tau}. \tag{1.5}$$

(Die wahre Zählrate z_w ist die Zählrate für $\tau = 0$.) Die Gleichung (1.5) ist unter der Annahme richtig, daß die Auflösungszeit der Registrieranordnung kleiner als die des Zählrohres ist.

Der Auflösungsfaktor $f_\tau = z/z_w$ wird errechnet aus

$$f_\tau = 1 - z\tau. \tag{1.6}$$

Es gibt mehrere Methoden zur Bestimmung der Auflösungszeit. Die Vielzahl der in der Praxis angewandten Verfahren deutet an, daß eine genaue Messung der Auflösungszeit auf Schwierigkeiten stößt. Die Ursachen für diese Schwierigkeiten sind vielfältig. Der Mangel der Verfahren, die zur Bestimmung der Auflösungszeit eine hohe Zählrate benötigen, liegt z. B. darin, daß die gemessene Auflösungszeit nicht identisch mit der bei niedrigen Zählraten ist. Andere Verfahren haben den Mangel, daß das verwendete Meßgerät nicht genau in seinem Zeitverhalten bekannt ist oder daß der statistische Fehler, der bei der Messung mit radioaktiven Nukliden berücksichtigt werden muß, zu groß ist. Häufig verwendete Verfahren für die Bestimmung der Auflösungszeit sind:

Messung mit dem Impulsoszillographen,
Messung der maximalen Zählrate,
Messung nach der Zwei-Präparate-Methode,
Messung mit der Totzeitstufe und
Messung durch Korrektur einer Meßkurve durch die theoretische Kurve.

Abb. 20 zeigt die Aufnahme eines Oszillographenbildes. Die Zeit vom Beginn der horizontalen Ablenkung bis zum Pfeil entspricht der Auflösungszeit. Der Nachteil dieser Methode ist, daß sehr hohe Zählraten nötig sind.

Die Messung der Auflösungszeit mittels Bestimmung der maximalen Zählrate hat zur Grundlage, daß jeder Impuls unmittelbar nach Ende der Auflösungszeit des vorangehenden folgt. Es gilt dann $\tau = 1/z_{max}$. Die maximale Zählrate wird

Abb. 20 Photographische Aufnahme des Oszillographenbildes zur Totzeitbestimmung eines Geiger-Müller-Zählrohres

erreicht z. B. durch Erhöhung der Aktivität einer radioaktiven Strahlungsquelle oder durch Verringerung des Abstandes. Der Nachteil dieser Methode ist ebenfalls die sehr hohe Zählrate.

Die Messung der Auflösungszeit nach der Zwei-Präparate-Methode wird am häufigsten verwendet. Außer der stets vorhandenen Meßausrüstung (Zählrohr, Zählgerät und zwei Strahlenquellen geringer Aktivität) werden keine weiteren Meßgeräte benötigt. Die Zwei-Präparate-Methode geht davon aus, daß der Zählverlust mit steigender Zählrate größer wird. Es werden die Zählraten zweier einzeln gemessener Präparate mit Nulleffekt $(z_1 + z_2)$ mit der Zählrate verglichen, die sich bei gleichzeitiger Messung beider Präparate mit Nulleffekt ergibt (z_{12}). Es gilt

$$z_1 + z_2 > z_{12} + z_0$$

und

$$z_{w1} + z_{w2} = z_{w12} + z_{w0}.$$

Aus der zweiten Gleichung und der Beziehung (1.5) ergibt sich

$$\frac{z_1}{1 - z_1\tau} + \frac{z_2}{1 - z_2\tau} = \frac{z_{12}}{1 - z_{12}\tau} + \frac{z_0}{1 - z_0\tau}.$$

Die Lösung der quadratischen Gleichung wird meist durch Näherungen vorgenommen. Häufig wird zur Berechnung der Auflösungszeit

$$\tau = \frac{z_1 + z_2 - z_{12} - z_0}{z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2} \tag{1.7}$$

verwendet. Das näherungsweise Lösen der Gleichung ist berechtigt, weil die Meßgenauigkeit für τ trotz größeren Meßaufwandes klein ist.

Der Messung der Auflösungszeit mit einer Totzeitstufe liegt zugrunde, daß die wahre Zählrate z_w bei bekannter Auflösungszeit berechnet werden kann. Ein Zählrohrimpuls löst in der Totzeitstufe einen Impuls aus, dessen zeitliche Dauer τ_M genau bekannt und größer als die Auflösungszeit des Zählrohres ist. Aus der bei dieser Impulsdauer gemessenen Zählrate z_M wird die wahre Zählrate

$$z_w = \frac{z_M}{1 - z_M \tau_M}$$

berechnet. Nun wird die Messung bei einer Impulsdauer der Totzeitstufe wiederholt, die wesentlich kleiner als die Auflösungszeit des Zählrohres ist. Die gemessene Zählrate z ist dann durch die Auflösungszeit des Zählrohres bestimmt. Mit z_w und z kann τ berechnet werden:

$$\tau = \frac{z_w - z}{z_w z}.$$

Die Genauigkeit, mit der die Impulsdauer der Totzeitstufe gemessen ist, bestimmt die Fehlergrenze dieser Methode.

Als Beispiel für die Messung der Auflösungszeit mittels Korrektur einer Meßkurve durch die theoretische soll die Ermittlung der Auflösungszeit durch Bestimmung der Halbwertszeit dargestellt werden (s. Abb. 21). Die Nichtlinearität

Abb. 21
Gemessene Zählrate als Funktion der Abklingzeit des radioaktiven Präparates

der Kurve im halblogarithmischen Maßstab bei hohen Zählraten ist auf den Zählratenverlust infolge begrenzter Auflösungszeit zurückzuführen. Bei Extrapolation des geraden Teils der Kurve kann der gemessenen Zählrate z die wahre Zählrate z_w zugeordnet und mit diesen beiden Werten τ berechnet werden.

1.6.3. *Zubehör*

1 Geiger-Müller-Zählrohr
1 Zählgerät
1 Totzeitstufe
2 Strahlungsquellen

1.6.4. *Arbeitsanleitung*

Bei der Bestimmung der Auflösungszeit nach der Zwei-Präparate-Methode wird zunächst z_1, dann z_{12}, darauf z_2 und zuletzt z_0 bestimmt. Diese Reihenfolge ist zweckmäßig, um bei jeder Messung konstante geometrische Verhältnisse zu haben. Der Abstand zwischen Zählrohr und Strahlungsquelle wird so eingestellt, daß die Einzelzählraten etwa 8000 min^{-1} bis 10000 min^{-1} betragen. Um eine ausreichende Meßgenauigkeit zu bekommen, wird für die Messung von z_1, z_{12} und z_2 eine Impulsvorwahl von $N = 10^5$ eingestellt. Der Nulleffekt z_0 ist einige Minuten lang zu messen. Als Fehler für die gemessenen Zählraten wird der mittlere Fehler bestimmt. Der Meßfehler von τ wird dann mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet. Für die ermittelte Auflösungszeit ist die Abhängigkeit des Auflösungszeitfaktors f_τ von der gemessenen Zählrate z graphisch darzustellen.

Für das gleiche Zählrohr ist die Auflösungszeit mit einer Totzeitstufe (Verstärker und Univibrator mit einstellbarer Impulsdauer) zu bestimmen. Der Abstand zwischen Präparat und Zählrohr wird so eingestellt, daß die Zählrate bei kleiner Impulsdauer des Univibrators (10 µs) etwa 50000 min^{-1} beträgt. Es wird die Zählrate bei kleiner Impulsdauer (10 µs) z und bei großer Impulsdauer z_M gemessen und daraus die Auflösungszeit τ berechnet. Es gilt:

$$\tau = \frac{z_w - z}{z_w \cdot z} \quad \text{und} \quad z_w = \frac{z_M}{1 - z_M \tau_M}.$$

Daraus ergibt sich die Auflösungszeit τ zu

$$\tau = \tau_M - \left(\frac{1}{z_M} - \frac{1}{z}\right). \tag{1.8}$$

Eine Fehlerabschätzung ist vorzunehmen (τ_M ist mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% bestimmt).

1.6.5. *Beispiel*

a) Bestimmung der Auflösungszeit nach der Zwei-Präparate-Methode:

	N	t min	z min^{-1}
Strahlungsquelle 1	10^5	7,85	12739 ± 41
Strahlungsquellen 1 + 2	10^5	4,67	21413 ± 68
Strahlungsquelle 2	10^5	10,72	9328 ± 30
Nulleffekt	10^3	22,48	44 ± 1

Berechnung von τ:

$$\tau = \frac{z_1 + z_2 - z_{12} - z_0}{z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2}$$

$$\tau = \frac{12739 + 9328 - 21413 - 44}{(4{,}585 - 1{,}628 - 0{,}870) \cdot 10^8} \text{ min}$$

$$\tau = \frac{610}{2{,}087 \cdot 10^8} \text{ min} = 2{,}92 \cdot 10^{-6} \text{ min} = 175 \text{ µs}.$$

Fehlerabschätzung:

$$\Delta\tau = \sqrt{\left(\frac{\partial\tau}{\partial z_1}\Delta z_1\right)^2 + \left(\frac{\partial\tau}{\partial z_2}\Delta z_2\right)^2 + \left(\frac{\partial\tau}{\partial z_{12}}\Delta z_{12}\right)^2 + \left(\frac{\partial\tau}{\partial z_0}\Delta z_0\right)^2}.$$

$$\frac{\partial\tau}{\partial z_1}\Delta z_1 = \frac{(z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2) + 2\,z_1(z_1 + z_2 - z_{12} - z_0)}{(z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2)^2}\Delta z_1 = 21\cdot 10^{-8}\,\text{min};$$

$$\frac{\partial\tau}{\partial z_2}\Delta z_2 = \frac{(z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2) + 2\,z_2(z_1 + z_2 - z_{12} - z_0)}{(z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2)^2}\Delta z_2 = 15\cdot 10^{-8}\,\text{min};$$

$$\frac{\partial\tau}{\partial z_{12}}\Delta z_{12} = \frac{-(z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2) - 2\,z_{12}(z_1 + z_2 - z_{12} - z_0)}{(z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2)^2}\Delta z_{12}$$

$$= -37\cdot 10^{-8}\,\text{min};$$

$$\frac{\partial\tau}{\partial z_0}\Delta z_0 = \frac{-1}{z_{12}^2 - z_1^2 - z_2^2}\Delta z_0 = -0{,}5\cdot 10^{-8}\,\text{min}.$$

$$\Delta\tau = \sqrt{21^2 + 15^2 + 36^2 + 0{,}5^2}\cdot 10^{-8}\,\text{min}$$

$$\Delta\tau = 44\cdot 10^{-8}\,\text{min}.$$

Ergebnis:

$$\tau = (2{,}92 \pm 0{,}44)\cdot 10^{-6}\,\text{min} = (175 \pm 26)\,\mu\text{s}.$$

b) Die Auflösungszeit wurde außerdem mit der Totzeitstufe gemessen.
Bei einer Impulsdauer von 10 μs ergaben die Messungen:

$$N = 52\,175, \quad t = 1\,\text{min}, \quad z = (869{,}6 \pm 3{,}8)\,\text{s}^{-1}.$$

Bei einer Impulsdauer von $\tau_M = (910 \pm 40)$ μs wurde gemessen:

$$N_M = 31\,062, \quad t_M = 1\,\text{min}, \quad z_M = (517{,}7 \pm 2{,}9)\,\text{s}^{-1}.$$

τ wurde berechnet aus

$$\tau = \tau_M - \left(\frac{1}{z_M} - \frac{1}{z}\right) = \left(910 - \frac{10^6}{517{,}7} + \frac{10^6}{869{,}6}\right)\mu\text{s}$$

$$\tau = (910 - 1931 + 1150)\,\mu\text{s} = 129\,\mu\text{s}.$$

Fehlerabschätzung:

$$\Delta\tau = \sqrt{(\Delta\tau_M)^2 + \left(\frac{1}{z_M^2}\Delta z_M\right)^2 + \left(-\frac{1}{z^2}\Delta z\right)^2}$$

$$\Delta\tau = \sqrt{(40\cdot 10^{-6})^2 + \left(\frac{2{,}9}{517{,}7}\right)^2 + \left(\frac{3{,}8}{869{,}6}\right)^2}\,\text{s}$$

$$\Delta\tau = \sqrt{1600 + 117 + 25}\,\mu\text{s} = 45\,\mu\text{s}.$$

Ergebnis:

$$\tau = (130 \pm 45)\,\mu\text{s}.$$

Abb. 22 zeigt die Abhängigkeit des Auflösungszeitfaktors f_τ von der gemessenen Zählrate z für $\tau = 175$ µs.

Abb. 22
Auflösungszeitfaktor f_τ für $\tau = 175$ µs in Abhängigkeit von der Zählrate (berechnet)

Literatur

[1] Kment, V., und A. Kuhn: Das Geiger-Müller-Zählrohr. Leipzig 1953.
[2] Neuert, H.: Kernphysikalische Meßverfahren. Karlsruhe 1966.
[3] Rossi, B., and H. Staub: Ionization Chambers and Counters. New York 1949.
[4] Kment, V., und A. Kuhn: Technik des Messens radioaktiver Strahlung. Leipzig 1963.
[5] Hertz, G. (Herausgeber): Lehrbuch der Kernphysik, Band I, 2. Aufl. Leipzig 1966.
[6] Fenyves, E., und O. Haiman: Die physikalischen Grundlagen der Kernstrahlungsmessungen. Budapest 1965.

2. GRUPPE
GRUNDMESSUNGEN AM SZINTILLATIONSZÄHLER

Einführung [1]—[5]

Die Szintillationsmethode ist eine der ältesten Nachweismethoden für ionisierende Strahlung. Bereits 1903 zählten Elster und Geitel α-Teilchen durch visuelle Registrierung der in Zinksulfid hervorgerufenen Lichtblitze. Erst die Einführung des Photosekundärelektronenvervielfachers (PSEV) im Jahre 1947 ermöglichte eine objektive Messung der durch ionisierende Strahlung in anorganischen oder organischen Leuchtstoffen (Szintillatoren) ausgelösten Lichtblitze und begründete damit die moderne Szintillationsmeßtechnik.

Die Abb. 23 zeigt die Prinzipskizze eines Szintillationszählers. Die von der Strahlungsquelle Q auf den Szintillator S fallenden Teilchen oder Quanten

erzeugen Lichtblitze, die an der Photokatode P in Elektronenimpulse umgewandelt werden. Durch ein System von Prallelektroden (Dynoden) Dy erfolgt auf dem Wege der Sekundäremission eine Verstärkung der Stromimpulse um den Faktor 10^6 bis 10^8. Die am Arbeitswiderstand R_a entstehenden Spannungsimpulse werden über einen Verstärker V einer Registrieranordnung Re (Untersetzer mit

Abb. 23 Prinzipskizze eines Szintillationszählers
Q Strahlungsquelle, S Szintillator, P Photokatode, PSEV Photosekundärelektronenvervielfacher, Dy Dynoden, A Anode, R Spannungsteilerwiderstände, C_a Geräte- und Schaltkapazität, R_a Arbeitswiderstand, V Verstärker, D Differentialdiskriminator, Re Registriergerät (Zählgerät oder Integrierschaltung mit Schreiber), $H. Sp.$ Hochspannung

Zählwerk oder Integrierschaltung mit Schreiber) zugeführt. Zur Energiemessung schaltet man häufig zwischen Verstärker V und Registrieranordnung Re einen Differentialdiskriminator D.

Die einzelnen Bestandteile des Szintillationszählers müssen auf das jeweilige Strahlungsmeßproblem gut abgestimmt sein. Der verwendete Szintillator soll eine hohe Energieausbeute besitzen, d. h., der Anteil der in Fluoreszenzlicht umgesetzten Energie des Teilchens oder Quants soll groß sein. Das Fluoreszenzspektrum des Szintillators soll der spektralen Empfindlichkeitscharakteristik der Photokatode des PSEV angepaßt sein. Um ein hohes Auflösungsvermögen zu erzielen, muß die Fluoreszenzabklingdauer hinreichend kurz sein. Der Szintillator wird meist in guten optischen Kontakt mit der Photokatode gebracht und mit einem Reflektor umgeben, damit ein möglichst großer Teil des Fluoreszenzlichtes auf die Photokatode trifft.

Ist eine räumliche Trennung von Szintillator und Photokatode nötig, so verwendet man Lichtleiter (z. B. aus Plexiglas), die das Licht vom Szintillator zur Photokatode leiten.

Durch die Möglichkeit der Verwendung verschiedenster Szintillatortypen wurde der Szintillationszähler zu einem universellen Strahlungsmeßgerät für beliebige direkt oder indirekt ionisierende Strahlungsarten.

2.1. Grundmessungen am Photosekundärelektronenvervielfacher

2.1.1. *Aufgabenstellung*

a) Die Spannungsabhängigkeit der Lichtempfindlichkeit eines PSEV ist durch integrierende Messung mit einem Szintillationszähler zu prüfen.

b) Der thermische Rauscheffekt ist in Abhängigkeit von der an den PSEV angelegten Spannung bei zwei Eingangsempfindlichkeiten des verwendeten Impulsverstärkers und zwei verschiedenen Temperaturen zu messen.

c) Der relative Verlauf der spektralen Empfindlichkeitskurve eines PSEV ist zu bestimmen.

2.1.2. Grundlagen

Ein zur Szintillationszählung geeigneter PSEV muß bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Er muß u. a. eine gute Lichtempfindlichkeit zeigen, die Photokatode muß eine für die Farbe des Szintillationslichtes günstige spektrale Empfindlichkeit haben, der thermische Rauscheffekt darf nicht zu groß sein.

Die Empfindlichkeit des PSEV kann durch die Spannung zwischen den einzelnen Elektroden variiert werden. Sie läßt sich jedoch nicht beliebig erhöhen. Auch wenn kein Licht auf die Photokatode des PSEV fällt, werden aus dieser sowie aus den Dynoden thermische Elektronen ausgelöst, die in gleicher Weise wie die durch Lichtquanten ausgelösten Photoelektronen durch das Vervielfachersystem vervielfacht werden und am Ausgang des PSEV schwache, aber doch meßbare Stromimpulse liefern. Durch diesen „Rauscheffekt", der durch Kühlung herabgesetzt werden kann, wird die Empfindlichkeit des PSEV für Szintillationen begrenzt. Es können nur die Szintillationen registriert werden, die aus der Photokatode genügend Photoelektronen auslösen, so daß sich der entsprechende Stromimpuls am Ausgang des PSEV deutlich von den Rauschimpulsen abhebt. Diese Störimpulse werden bei geringer Eingangsempfindlichkeit des Verstärkers erst bei höheren Spannungen mitgezählt, bei sehr hoher Verstärkerempfindlichkeit bringen die Rauschimpulse den Untersetzer jedoch schon bei niedrigen PSEV-Spannungen zum Ansprechen.

Das Material der Photokatode ist je nach der spektralen Zusammensetzung des Fluoreszenzlichtes auszuwählen. Für rotes Licht eignet sich gut eine Bi—Cs-Katode, für blaues Licht eine Sb—Cs-Katode. Durch Kombination verschiedener Materialien und durch besondere Herstellungsverfahren ist es möglich, Photokatoden mit den verschiedensten spektralen Empfindlichkeitsverteilungen zu erhalten. Da die Fluoreszenz der zur Szintillationszählung verwendeten Leuchtstoffe meistens im blauen Teil des Spektrums liegt (ZnS: Ag bei 4500 Å, Anthracen bei 4400 Å, NaJ: Tl bei 4100 Å), muß man für diese Zwecke PSEV verwenden, die in diesem Wellenlängenbereich besonders empfindlich sind und im roten und ultraroten Gebiet geringe Empfindlichkeit zeigen.

Die spektrale Empfindlichkeitskurve wird mittels monochromatischer Strahlung verschiedener Wellenlänge und eines Strahlungsthermoelementes bestimmt.

2.1.3. Zubehör

1 Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV)
1 stabilisiertes Hochspannungsgerät
1 Skalengalvanometer

1 komplettes Zählgerät (mit Impulsverstärker mit einstellbarer Eingangsempfindlichkeit)
1 Monochromator
1 Strahlungsthermoelement
1 Glühlampe
1 ^{204}Tl-Strahlungsquelle
1 Kunststoffszintillator

2.1.4. *Arbeitsanleitung*

a) Um die Lichtempfindlichkeits-Spannungscharakteristik des PSEV aufzunehmen, muß eine konstante Lichtquelle zur Verfügung stehen. Eine einfache konstante Lichtquelle erhält man, indem man einen Szintillator mit einem verhältnismäßig langlebigen radioaktiven Strahler zur Fluoreszenz anregt (z. B. ^{204}Tl und ein Kunststoffszintillator). Der Strom am Ausgang des PSEV wird integrierend mit einem Galvanometer gemessen. Damit das Galvanometer nicht auf Hochspannung liegt, muß die Anode des PSEV geerdet werden. Bei abgeschalteter Spannung ist vorher am Galvanometer der Nullpunkt einzustellen. Sodann wird der Galvanometerstrom in Abhängigkeit von der an den PSEV angelegten Spannung gemessen (Dunkelstrom jeweils abziehen!). Die Charakteristik wird nur bis zum Einsetzen des „Rauschens“ aufgenommen, was sich dadurch bemerkbar macht, daß der Ausschlag am Galvanometer plötzlich einen sehr viel höheren Wert anzeigt, als nach dem normalen Verlauf der Charakteristik zu erwarten ist.

b) Für diese Messung wird nur der PSEV allein ohne Szintillator und radioaktive Strahlungsquelle verwendet. Bei der Messung muß die Photokatode auf Erdpotential gelegt werden, da sonst schon bei relativ niedrigen Spannungen an der Anode des PSEV Störimpulse auftreten, die ein „Rauschen“ vortäuschen. Die Spannung am PSEV wird um jeweils 50 V erhöht und die Zahl der Impulse pro Minute gezählt. Bei einer bestimmten Spannung setzt das Rauschen ein. Die Spannung am PSEV wird nicht weiter erhöht, wenn die Zählrate mehr als 30000 Imp./min beträgt.

Vom Einfluß der Verstärkereinstellung und der Kühlung auf das Rauschen überzeugt man sich, indem man die Messungen bei zwei verschiedenen Verstärkerstufen mit und ohne Kühlung durchführt. Als Kühlmittel dient Trockeneis (CO_2; —78 °C).

c) Mit einer Glühlampe erzeugt man mittels eines Monochromators Licht definierter Wellenlänge. Die Lichtintensitäten werden in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit einem Strahlungsthermoelement und danach mit dem PSEV gemessen. Wegen der sehr viel größeren Empfindlichkeit eines PSEV muß man, um vergleichbare Thermoströme zu erhalten, eine Blende vor den PSEV bringen, so daß nur eine kleine Fläche der Katode belichtet wird. Das Verhältnis der gemessenen Ströme

$$\frac{I_{\mathrm{Ph}}}{I_{\mathrm{Th}}} = E_{\mathrm{rel}} \tag{2.1}$$

ist ein Maß für die relative Photokatodenempfindlichkeit des PSEV.

2.1.5. Beispiel

Abb. 24 zeigt die Lichtempfindlichkeit eines PSEV in Abhängigkeit von der Spannung in halblogarithmischer Darstellung, die Kurve verläuft in dieser Darstellung vollkommen linear.

Abb. 24
Spannungsabhängigkeit der Lichtempfindlichkeit des PSEV

Abb. 25
Thermischer Rauscheffekt (z) als Funktion der PSEV-Spannung U für zwei verschiedene Verstärkerempfindlichkeiten mit und ohne Kühlung

In Abb. 25 wird der Rauscheffekt als Funktion der PSEV-Spannung für zwei verschiedene Verstärkerempfindlichkeiten bei ungekühltem und gekühltem PSEV-Kopf dargestellt. Im vorliegenden Fall konnte das Rauschen durch Kühlung um einen Faktor von ≈ 40 herabgesetzt werden. Die Abbildung zeigt sehr deutlich, daß das Rauschen mit steigender PSEV-Spannung anwächst und

bei höheren Spannungen einsetzt, wenn der Verstärkereingang unempfindlicher und wenn die Temperatur der Photokatode niedriger ist. Die Kurven (vor allem 1:1 ohne Kühlung) haben den für den Dunkelstrom typischen Verlauf, der sich aus der Überlagerung von einem thermischen Anteil und einem Isolationsanteil ergibt.

Abb. 26
Relative spektrale Empfindlichkeit eines PSEV

Abb. 26 gibt den Verlauf der relativen spektralen Empfindlichkeit wieder. Die Kurve wurde auf das Maximum bei 4800 Å normiert; es handelt sich um eine Sb—Cs—O-Katode.

2.2. Messungen an ZnS:Ag-Szintillatoren

2.2.1. *Aufgabenstellung*

Eine Serie von ZnS:Ag-Szintillatoren verschiedener Schichtdicke ist herzustellen und die günstigste Schichtdicke zur Zählung von α-Teilchen für einen Szintillationszähler zu ermitteln.

2.2.2. *Grundlagen*

Die von einem sehr dünnen Szintillator absorbierte Energie eines durchdringenden α-Teilchens wächst proportional mit der Schichtdicke an, bis die Energie des α-Teilchens absorbiert ist. Für einen vollkommen durchsichtigen Leuchtstoff (z. B. Kristall) bedeutet dies, daß mit zunehmender Schichtdicke die Fluoreszenzintensität zunimmt, bis von einer bestimmten Schichtdicke an, nämlich dann, wenn die α-Teilchen total absorbiert sind, die Lichtintensität konstant bleibt. Wird nun aber Fluoreszenzlicht im Szintillator absorbiert, so werden bei größeren Schichtdicken die den Leuchtstoff verlassenden Lichtblitze immer kleiner, bis schließlich die Schichtdicke so groß ist, daß das gesamte erzeugte Fluoreszenzlicht im Szintillator steckenbleibt. Die Durchsichtigkeit eines Szintillators ist ein die Empfindlichkeit des Szintillationszählers mitbestimmender

Faktor. Die Größe der einzelnen Kriställchen des verwendeten ZnS:Ag-Pulvers sowie die Herstellung der Schichten sind mitverantwortlich für die Durchsichtigkeit.

Die günstigste Schichtdicke muß am besten experimentell ermittelt werden. Sie ist außerdem für α-Teilchen verschiedener Energien (wegen der verschiedenen Eindringtiefe) unterschiedlich.

2.2.3. *Zubehör*

1 PSEV in Gehäuse mit Halterung für Strahlungsquelle und auswechselbarem Szintillator
1 komplettes Zählgerät
1 offene α-Strahlungsquelle
1 Satz Szintillatoren (ZnS:Ag) mit verschiedenen Flächenmassen (etwa 1 bis 12 mg/cm^2)

2.2.4. *Arbeitsanleitung*

Die Herstellung der Szintillatorschichten erfolgt durch Sedimentation. In ein mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas wird eine abgewogene Menge ZnS:Ag (je nach der gewünschten Schichtdicke) gebracht und mit einem Glasstab durch kräftiges Rühren aufgewirbelt. Sofort nach Beendigung des Rührens, noch ehe der Leuchtstoff sich absetzen kann, werden auf den Boden des Becherglases eine oder mehrere Glasplatten (am besten auf einer Halterung festgeklemmt) gebracht, auf die sich der Leuchtstoff absetzen soll. Nach dem Absetzen wird das destillierte Wasser abgehebert und die Halterung mit den Glasplatten und dem Leuchtstoff vorsichtig und gleichmäßig in einen Trockenschrank gebracht (Temperaturen um 50 °C). Nachdem die getrockneten Glasplatten auf der Unterseite von verunreinigenden Leuchtstoffteilchen befreit sind, kann die Messung beginnen. Jede Glasplatte muß ausgemessen und vor und nach ihrer Beschickung mit Leuchtstoff gewogen werden, um die Schichtdicke in mg/cm^2 zu erhalten.

Die ZnS:Ag-Szintillatoren verschiedener Dicke werden auf einen Schieber zwischen die Photokatode des PSEV und die α-Strahlungsquelle gebracht. Mit einer PSEV-Anordnung wird die Zahl der Impulse pro Minute gemessen, die das gleiche Präparat mit den verschieden dicken Szintillatoren ergibt.

2.2.5. *Beispiel*

In Abb. 27 ist die Zählrate als Funktion der Flächenmasse dargestellt. Am besten eignen sich von den hier hergestellten ZnS:Ag-Szintillatoren solche mit Flächenmassen zwischen 3 und 8 mg/cm^2.

Abb. 27 Abhängigkeit der Empfindlichkeit des α-Szintillationszählers von der Schichtdicke der ZnS:Ag-Leuchtstoffschicht

2.3. Messungen an NaJ:Tl-Szintillatoren

2.3.1. *Aufgabenstellung*

a) Die Spannungscharakteristik eines Szintillationszählers mit NaJ:Tl-Szintillator ist für einen γ-Strahler bei drei verschiedenen Eingangsempfindlichkeiten des verwendeten Impulsverstärkers aufzunehmen; die Arbeitspunkte sind festzulegen.

b) Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Szintillationszählers mit NaJ:Tl-Kristall für γ-Strahlung ist zu bestimmen.

2.3.2. *Grundlagen*

Szintillationszähler zur Registrierung der durchdringenden γ-Strahlung erfordern Szintillatoren mit besonders gutem Schwächungsvermögen für γ-Strahlung. Die leichtatomigen organischen Szintillatoren erscheinen hierzu weniger geeignet, es sei denn, man verwendet besonders dicke Schichten, z. B. große Kunststoffszintillatoren. Geeigneter sind jedoch Szintillatoren, die schwere Atome enthalten. Ein besonders guter Szintillator für γ-Strahlung ist NaJ:Tl, bei dem das relativ schwere Jod γ-Strahlung in genügendem Maße schwächt, so daß über die gebildeten Elektronen genügend Fluoreszenzlicht entsteht.

Ein NaJ:Tl-Szintillationszähler hat gegenüber dem Geiger-Müller-Zählrohr beim Nachweis von γ-Strahlung den Vorteil einer bedeutend höheren Ansprechwahrscheinlichkeit (vgl. Aufgabe 1.5.).

Das Arbeitsgebiet eines Szintillationszählers hängt nicht allein von der an den PSEV gelegten Spannung ab, sondern in starkem Maße auch von der Empfindlichkeit des Eingangsverstärkers. Bei hoher Eingangsempfindlichkeit werden schon relativ niedrige Impulse registriert, d. h., daß schon für niedrige Beschleunigungsspannung an den Dynoden eine Sättigung der Zählrate erreicht wird.

2.3.3. *Zubehör*

1 PSEV mit Spannungsteiler im Meßgehäuse
1 NaJ:Tl-Szintillator
1 Zählgerät (mit Impulsverstärker mit einstellbarer Eingangsempfindlichkeit)
1 γ-Strahlungsquelle (^{60}Co)

2.3.4. *Arbeitsanleitung*

Die Aufnahme der Spannungscharakteristik eines Szintillationszählers erfolgt in der gleichen Weise wie beim Zählrohr. Die Zählraten werden bei genügend hoher Impulsdichte 1 min gemessen, die Spannung wird dabei um jeweils 50 V erhöht. Der Nulleffekt wird bei jedem Spannungswert sofort mitgemessen und von der Impulsrate mit Strahlungsquelle abgezogen.

Der Arbeitspunkt liegt auf dem Plateau der Kurve bei möglichst niedrigen Spannungswerten.

Die Ansprechwahrscheinlichkeit wird mit einem ^{60}Co-Strahler bekannter Aktivität bestimmt. Zwischen Aktivität und Zählrate gilt die Beziehung

$$z = G f_A f_S f_\tau f_R f_U f_{\text{eff}} A \nu . \tag{2.2}$$

Hierbei bedeuten:

z = Zählrate
f_A = Absorptionsfaktor
f_τ = Zeitauflösungsfaktor
f_U = Einstreuung aus der Umgebung
A = Aktivität
G = Geometriefaktor
f_S = Selbstabsorptionsfaktor
f_R = Rückstreufaktor
f_{eff} = Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors
ν = Zahl der pro Zerfall entstehenden Quanten.

Durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen können alle Proportionalitätsfaktoren außer G, f_{eff}, f_A und ν gleich 1 gesetzt werden, so daß sich für die Ansprechwahrscheinlichkeit

$$f_{\text{eff}} = \frac{z}{A\, G f_A \nu} \tag{2.3}$$

ergibt. Der Geometriefaktor G ist für ein punktförmiges Präparat

$$G = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}}\right) \tag{2.4}$$

mit a = Abstand Quelle—Detektor,
r = Radius des kreisförmigen Szintillators.

2.3.5. Beispiel

In Abb. 28 ist die Spannungscharakteristik eines NaJ:Tl-Szintillationszählers für drei verschiedene Eingangsempfindlichkeiten des verwendeten Impulsverstärkers angegeben. Man sieht, daß die Arbeitsspannung des Szintillationszählers durch die Eingangsempfindlichkeit stark beeinflußt wird. Im angegebenen Beispiel ist

U_A = 1400 V für Verstärkung 1:1;
U_A = 1700 V für Verstärkung 1:3;
U_A = 1800 V für Verstärkung 1:10.

Die Ansprechwahrscheinlichkeit wurde bestimmt mit einer ^{60}Co-Strahlungsquelle von $A = 3{,}1\ \mu$Ci. Die experimentellen Bedingungen waren: $a = 19$ cm, $r = 1{,}8$ cm, so daß nach (2.4) folgt $G = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Der Absorptionsfaktor f_A wird im wesentlichen durch die Absorption in der Aluminium-Lichtschutzfolie des PSEV-Gehäuses bestimmt; er ergab sich zu $f_A = 0{,}99$.

Bei ^{60}Co ist $\nu = 2$ zu setzen. Unter diesen Bedingungen wurde eine Impulsrate von $z = 13794$ Imp./min gemessen. Damit beträgt nach (2.3) $f_{\text{eff}} = 0{,}40$ bzw. 40%.

Abb. 28
Spannungscharakteristik eines Szintillationszählers für drei verschiedene Eingangsempfindlichkeiten des Impulsverstärkers

2.4. Messungen an Kunststoffszintillatoren

2.4.1. Aufgabenstellung

Für zwei verschieden dicke Kunststoffszintillatoren ist die Spannungscharakteristik mit einer β- und einer γ-Strahlungsquelle aufzunehmen.

2.4.2. Grundlagen

Kunststoffszintillatoren sind vor allem zum Nachweis von β-Strahlung geeignet. Die Dicke des Szintillators ist von entscheidendem Einfluß auf die Lichtausbeute. Ist der Szintillator zu dick, dann kann es durch Absorption des Fluoreszenzlichtes zu Lichtverlusten kommen.

Zum Nachweis von γ-Strahlung sind diese Szintillatoren wenig geeignet, da zu wenig Energie absorbiert wird.

2.4.3. Zubehör

1 PSEV
1 Zählgerät
2 Kunststoffszintillatoren verschiedener Dicke
1 β-Strahlungsquelle ($^{90}Sr/^{90}Y$)
1 γ-Strahlungsquelle (^{60}Co)

2.4.4. *Arbeitsanleitung*

Die Spannungscharakteristiken sind nach dem in Punkt 2.3.4. beschriebenen Verfahren aufzunehmen. Man führe die Messungen für verschieden dicke Szintillatoren jeweils mit einer β- und einer γ-Strahlungsquelle durch. Es ist auf guten optischen Kontakt zwischen Photokatode und Szintillator zu achten (Ankopplung durch Silikonöl).

2.4.5. *Beispiel*

Die untersuchten Szintillatoren hatten eine Zusammensetzung von 10 g/l PBD plus 3 g/l POPOP in Polystyrol. Ihre Dicke betrug 3 mm und 19 mm.

In Abb. 29 sind die erhaltenen Spannungscharakteristiken dargestellt. Es läßt sich deutlich erkennen, daß Kunststoffszintillatoren besser zum Nachweis von β-Strahlung geeignet sind. Der Unterschied in der Dicke ist offenbar noch nicht so groß, daß er sich für den β-Strahler wesentlich bemerkbar macht. Für die γ-Strahlung ist jedoch eine beträchtlich erhöhte Empfindlichkeit bei größerer Szintillatordicke festzustellen.

Abb. 29 Spannungscharakteristik für Kunststoffszintillatoren verschiedener Dicke mit einem β- und einem γ-Strahler

2.5. Messungen mit flüssigen Szintillatoren

2.5.1. *Aufgabenstellung*

a) Der Einfluß von sekundären Szintillatoren auf die Lichtausbeute flüssiger Szintillatorsysteme ist zu untersuchen.

b) Die durch Zugabe von Wasser, Alkohol oder Aceton verursachte Fluoreszenzlöschung ist zu bestimmen.

2.5.2. *Grundlagen*

Flüssige Szintillatoren haben gegenüber anderen Szintillatoren eine Reihe von Vorteilen: hohe Quantenausbeuten, extrem kurze Abklingzeiten (einige Nanosekunden), hohe Transparenz für das eigene Fluoreszenzlicht; außerdem lassen sie sich leicht und billig in jeder beliebigen Form und Größe herstellen. Die aktive Meßprobe kann direkt in gelöster Form oder als Suspension in die Szintillatorlösung eingebracht werden. Jedoch haften der Nachweismethode mit flüssigen Szintillatoren auch prinzipielle Nachteile an: Die Fluoreszenzausbeute (d. i. das Verhältnis der in einem kleinen Volumenelement des Szintillators erzeugten Fluoreszenzlichtenergie zu der darin absorbierten Energie der Erregerstrahlung) hängt für stark ionisierende Teilchen nichtlinear von der Teilchenenergie ab; die vorwiegende Zusammensetzung aus Atomen niedriger Ordnungszahl macht flüssige organische Szintillatorlösungen für die Zwecke der γ-Spektrometrie ungeeignet.

Ein flüssiges organisches Szintillatorsystem besteht gewöhnlich aus einem aromatischen Lösungsmittel und einem in geringen Mengen zugesetzten organischen Primärszintillator, dessen Fluoreszenzemission meist im ultravioletten Teil des Spektrums liegt. Um das emittierte Fluoreszenzlicht besser der spektralen Empfindlichkeitscharakteristik des PSEV anzupassen (s. Aufgabe 2.1.), fügt man dieser Lösung noch häufig Spuren eines blau fluoreszierenden Sekundärszintillators zu.

Zur Zusammensetzung von Szintillatorsystemen:

Als Lösungsmittel werden fast ausschließlich Alkylbenzole, z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Phenylcyclohexan, verwendet. In manchen Fällen erzielt man eine Erhöhung der Fluoreszenzausbeute, wenn man zum primären Lösungsmittel ein Sekundärlösungsmittel hinzufügt (z. B. Naphthalin).

Die charakteristische Eigenschaft der Primärszintillatoren besteht darin, daß sie mehrere konjugierte aromatische Ringe in linearer Anordnung enthalten. Neben p-Terphenyl erwiesen sich Verbindungen aus den Reihen der Phenyloxazole und der Phenyloxadiazole, wie z. B. PPO (2,5-Diphenyloxazol) oder PBD (2-Phenyl-5-(4-biphenylyl)-1,3,4-oxadiazol), als wirksamste Primärszintillatoren.

Die Funktion des Sekundärszintillators besteht darin, die Anregungsenergie vom Primärszintillator zu übernehmen und mit eigener spektraler Verteilung in Form von Fluoreszenzlicht zu emittieren. Die wirksamsten Sekundärszintillatoren gehören der Gruppe der Phenyloxazole an: POPOP (1,4-Di-[2-(5-phenyloxazolyl)]

-benzol), BBO (2,5-Di-(4-biphenylyl)-oxazol), α-NPO (2-(1-Naphthyl)-5-phenyloxazol), DPH (1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien), p-Quaterphenyl, TPB (1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien).

Für flüssige organische Szintillatorsysteme gibt es in der kernphysikalischen und radiochemischen Forschung folgende spezielle Anwendungsgebiete:

Szintillatoren mit kleinem Volumen (5 ml) eignen sich vorzüglich zur Registrierung der energiearmen β-Strahlung der bei radiochemischen Tracerversuchen häufig benutzten Radionuklide ^{3}H und ^{14}C, wenn die Meßprobe im Szintillator gelöst wird oder als Suspension enthalten ist (besondere Vorteile: geringe Selbstabsorption, hohe Zählausbeute).

Große Zählvolumina (bis mehrere hundert Liter) eignen sich sehr gut zum Nachweis durchdringender Strahlungsarten (kosmische Strahlung, harte γ-Strahlung usw.).

Zum Nachweis von Neutronen werden häufig flüssige Szintillatoren benutzt, die organische Bor- oder Cadmiumverbindungen enthalten.

2.5.3. *Zubehör*

1 komplette Meßanordnung mit PSEV, stabilisiertem Hochspannungsgerät, Verstärker, Einkanalanalysator und Zählgerät
2 zylindrische Quarzküvetten

Szintillatoren: p-Terphenyl, PPO, POPOP, PBD
Lösungsmittel: Toluol, Dioxan, Naphthalin, Alkohol, Aceton, destilliertes Wasser
Präparate: ^{137}Cs, ^{35}S-Thioharnstoff

2.5.4. *Arbeitsanleitung*

a) Zu einer Stammlösung von 4 g p-Terphenyl pro Liter Toluol werden als sekundäre Szintillatoren PPO und POPOP in verschiedenen Konzentrationen zugegeben. Diese Lösungen werden in Quarzküvetten (ca. 3 ml) gefüllt und die Küvetten auf die Oberfläche der Photokatode eines PSEV (optischer Kontakt mit Silikonöl!) gesetzt. Wenige Millimeter über der Oberfläche des Szintillators wird eine ^{137}Cs-Quelle angebracht, mit deren 624 keV-Konversionselektronen (in Wirklichkeit von ^{137}Ba) der Szintillator angeregt wird. Quelle und Szintillator befinden sich innerhalb der Lichtschutzkappe des PSEV.

Das entstehende Spektrum wird analysiert, die Diskriminatorspannung für das Maximum ist ein direktes Maß für die Impulshöhe. Die Impulshöhe für die Primärlösung von 4 g p-Therphenyl/l Toluol wird als Bezugsgröße verwendet; die relative Impulshöhe ist also das Verhältnis der Impulshöhe des jeweiligen Szintillatorsystems zu dieser Bezugsgröße.

Die relative Impulshöhe ist als Funktion der Konzentration des Sekundärszintillators zu messen und graphisch darzustellen.

b) Thioharnstoff ist in den üblichen Szintillatorlösungsmitteln schwer löslich; es ist deshalb notwendig, das ^{35}S-Präparat primär in anderen Lösungsmitteln zu lösen. Hier sollen Wasser, Aceton und Alkohol verwendet werden. Zu diesen Lösungen wird dann das Szintillatorsystem hinzugegeben. Die verwendeten primären Lösungsmittel führen zu einer Löschung der Fluoreszenz. Diese Löschung

wird experimentell ermittelt, indem man die Zählrate als Funktion der Konzentration des primären Lösungsmittels mißt und graphisch darstellt.

2.5.5. Beispiel

a) Zur Ausgangslösung wurden PPO und POPOP als sekundäre Szintillatoren in folgenden Konzentrationen zugegeben:

$$10^{-4}\,\mathrm{g/l},\quad 10^{-3}\,\mathrm{g/l},\quad 10^{-2}\,\mathrm{g/l},\quad 10^{-1}\,\mathrm{g/l}\quad \text{und}\quad 1\,\mathrm{g/l}.$$

Nach der in Punkt 2.5.4. beschriebenen Methode wurde bei geeigneter Arbeitsspannung des PSEV und Verstärkung die relative Impulshöhe in Abhängigkeit von der Konzentration des Sekundärszintillators gemessen und in Abb. 30 dargestellt. Man sieht, daß durch Zugabe sekundärer Szintillatoren die relative Impulshöhe und damit die Lichtausbeute größer wird.

Abb. 30 Relative Impulshöhe eines Flüssigkeitsszintillationszählers (4 g/l p-Terphenyl in Toluol) in Abhängigkeit von der Konzentration zugefügter Sekundärszintillatoren (POPOP, PPO)

Abb. 31 Fluoreszenzlöschung eines Flüssigkeitsszintillators (Dioxan—PBD—POPOP—Naphthalin) durch Zusatz von Wasser, Alkohol und Aceton

b) Je 0,5 mg ^{35}S-Thioharnstoff wurde mit jeweils 0,05 ml Wasser, Aceton bzw. Alkohol in Lösung gebracht. Zu diesen Lösungen wurde 1 ml eines Dioxan-PBD-POPOP-Naphthalin-Szintillatorsystems gegeben. Bei geeigneter Arbeitsspannung, Verstärkung und Diskriminatorspannung wurden die Zählraten in Abhängigkeit vom zugegebenen primären Lösungsmittel bestimmt und graphisch dargestellt. Abb. 31 zeigt die erhaltenen Löschkurven.

Literatur

[1] Birks, J. B.: The Theory and Practice of Scintillation Counting. London 1964.
[2] Neuert, H.: Kernphysikalische Meßverfahren. Karlsruhe 1966.
[3] Hanle, W., und H. Schneider: Neuere Entwicklung des Szintillationszählers. Z. angew. Physik *X* (1958) 228.
[4] Hartmann, W., und F. Bernhard: Fotovervielfacher und ihre Anwendung in der Kernphysik. Berlin 1957.
[5] Kment, V., und A. Kuhn: Technik des Messens radioaktiver Strahlung. Leipzig 1960.

3. GRUPPE
MESSUNGEN AN HALBLEITERDETEKTOREN

Einführung [1]—[3]

Eine weitere Gruppe von Strahlendetektoren sind die Halbleiterdetektoren. Sie gehören zu den Ionisationsdetektoren, und zwar zu den Festkörperionisationsdetektoren. Ähnlich wie bei den Gasionisationsdetektoren werden in diesen Detektoren bei Einfall von Strahlung freie Ladungsträger gebildet. Während in Gasen Elektron-Ion-Paare entstehen, sind es in einem Halbleiter Elektron-Loch-Paare. Die Ladungsträger bewegen sich in einem angelegten Feld zu den Zählerelektroden. Eine innere Verstärkung findet nicht statt, so daß der Halbleiterdetektor im Prinzip eine Festkörperionisationskammer ist.

Gegenüber den Gasionisationskammern besitzt der Halbleiterdetektor einige wichtige Unterschiede. Da die Dichte von Halbleitermaterialien wesentlich größer ist als die Dichte von Gasen, ist die Reichweite von geladenen Teilchen in Halbleiterdetektoren um Größenordnungen kleiner.

Die zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares erforderliche Energie W beträgt für Germanium und Silicium etwa 3 eV. Bei gleicher absorbierter Energie werden damit etwa zehnmal soviel Ladungsträger wie in einem gasgefüllten Zähler erzeugt. Bei Halbleiterdetektoren ist deshalb eine bessere Energieauflösung als

bei Gasionisationskammern zu erwarten, weil die relativen statistischen Schwankungen der gebildeten Ladungsträger kleiner sind.

Im Gegensatz zu den Gasionisationsdetektoren tritt bei den Halbleiterdetektoren auch dann ein Strom auf, wenn keine Strahlung auf den Detektor trifft. Dieser „Dunkelstrom" trägt zum Rauschen einer Meßanordnung mit Halbleiterdetektoren bei.

Die wichtigste Gruppe von Halbleiterdetektoren sind die Sperrschichtzähler. (Man bezeichnet deshalb häufig nur diese als Halbleiterdetektoren.) Durch Dotierung mit einem geeigneten Material kann man in einem Kristall einen pn-Übergang, d. h. einen Übergang zwischen einem p- und einem n-leitenden Material (Löcher- bzw. Elektronenleitung) herstellen. Dadurch bildet sich ein Potentialsprung U_0 aus. U_0 beträgt z. B. bei Silicium etwa 0,6 V. In der Übergangsschicht, der Sperrschicht, tritt eine Verarmung an freien Ladungsträgern auf, wodurch sich ein sehr hoher Widerstand ergibt. Diese Sperrschicht nimmt zu, wenn eine äußere Spannung U_D (Sperrspannung, $+$ an n-Leiter) angelegt wird. Die Sperrschicht stellt das eigentliche empfindliche Volumen dar. Solche Halbleiterdetektoren heißen pn-Detektoren. Ihre Sperrschicht d berechnet man nach der Formel

$$d = \sqrt{2\,\varepsilon\varepsilon_0 \mu \varrho\, U}\,. \tag{3.1}$$

Dabei bedeutet $U = U_D + U_0$ die gesamte am Detektor liegende Spannung, ϱ den spezifischen Widerstand des Ausgangsmaterials, μ die Beweglichkeit der Löcher bei p-leitendem Material bzw. der Elektronen bei n-leitendem Material. ε ist die Dielektrizitätskonstante des Materials und $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm. Die Sperrschichtkapazität ergibt sich zu $C = \varepsilon\varepsilon_0 F/d$, wenn F die empfindliche Detektorfläche ist. In Abb. 32 ist ein Nomogramm zur Bestimmung der Sperrschichtdicke und Sperrschichtkapazität in Silicium angegeben.

Wird zwischen einem p-leitenden und einem n-leitenden Gebiet eine eigenleitende Zone (i-Gebiet) erzeugt, so ergibt sich eine Schicht, die keine Raumladung und keine freien Ladungsträger enthält. Die Dicke dieser Schicht hängt nicht von der angelegten Spannung ab, sondern wird durch die Herstellungstechnologie bestimmt. Solche Halbleiterdetektoren heißen pin-Detektoren.

Abb. 32 Nomogramm zur Bestimmung der Sperrschichtdicke d und der Sperrschichtkapazität pro Fläche C/F in Silicium (nach [2])
Beispiel: Für $U_d = 10$ V und $\varrho = 8400\ \Omega$ cm ergibt sich bei p-Si $d \approx 90\ \mu$m und $C/F \approx 1{,}2$ pF/mm²

pn-Detektoren werden praktisch nur aus Silicium hergestellt. Bei Verwendung von Germanium wäre der Dunkelstrom (Sperrstrom) zu groß. pn-Detektoren aus Silicium lassen sich durch Eindiffundieren von Phosphor erzeugen. Derartige

Detektoren bezeichnet man als Si(P)-Detektoren. Man kann aber auch die an der Oberfläche eines Si-Kristalls auftretende Sperrschicht verwenden, die als Ohmschen Kontakt eine dünne Goldschicht erhält. Diese Detektoren heißen Oberflächensperrschichtzähler, sie werden auch als Au-Si-Detektoren bezeichnet. Durch Eindiffundieren von Lithium und Driften von Lithiumionen in Silicium und Germanium lassen sich pin-Detektoren herstellen. Diese Detektoren nennt man Si(Li)- bzw. Ge(Li)-Detektoren. Si(Li)-Detektoren können im Gegensatz zu Ge(Li)-Detektoren bei Zimmertemperatur aufbewahrt und betrieben werden.

3.1. Bestimmung der Sperrschichtdicke eines Oberflächensperrschichtzählers

3.1.1. *Aufgabenstellung*

Die Sperrschichtdicke von zwei Oberflächensperrschichtzählern, die aus p-leitendem Silicium verschiedenen spezifischen Widerstands gefertigt sind, ist in Abhängigkeit von der Detektorspannung durch Bestimmung der Sperrschichtkapazität zu ermitteln.

3.1.2. *Grundlagen*

Nimmt man an, daß die Sperrschicht einen einfachen Plattenkondensator der Kapazität C bildet, erhält man für die Sperrschichtdicke d

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 F}{C}. \qquad (3.2)$$

Die Detektorkapazität C_D setzt sich aus der eigentlichen Sperrschichtkapazität C und einer von der Spannung unabhängig angenommenen Parallelkapazität C_0 zusammen. Nach den Gleichungen (3.1) und (3.2) ist die Sperrschichtkapazität

$$C \sim 1/\sqrt{U}. \qquad (3.3)$$

Durch Extrapolation der Geraden $C_D(1/U)$ zum Wert $1/U = 0$ erhält man C_0. Durch Messung der Detektorkapazität $C_D = C + C_0$ und Bestimmung der Parallelkapazität C_0 läßt sich also die Sperrschichtkapazität C und nach Gleichung (3.2) die Sperrschichtdicke d ermitteln.

Die Detektorkapazität C_D wird in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U_D bestimmt, indem die Höhe der durch Ladungsimpulse konstanter Größe Q entstehenden Spannungsimpulse U_1 an der Detektorkapazität C_D bzw. der Spannungsimpulse an einer Parallelschaltung von C_D und einer bekannten Kapazität C_x mit einem Impulshöhenanalysator gemessen wird. Wählt man $U_2 = U_1/2$, dann gilt $C_D = C_x$.

3.1.3. Zubehör

2 Si-Oberflächensperrschichtzähler
1 Stromversorgungsgerät für den Detektor mit Meßinstrument für den Detektorstrom
1 Präzisionsdrehkondensator
1 Präzisionsspannungsimpulsgenerator
1 spannungsempfindlicher Vorverstärker
1 Hauptverstärker
1 Impulshöhenanalysator
1 Zählgerät oder Impulsdichtemesser

3.1.4. Arbeitsanleitung

Das Prinzipschaltbild der Meßanordnung ist in Abb. 33 dargestellt. Die Ladungsimpulse Q werden von einem Präzisionsspannungsimpulsgenerator durch Aufladung einer kleinen Kapazität (1 pF) geliefert. Die an der Parallelschaltung

Abb. 33
Meßanordnung zur Bestimmung der Detektorkapazität

von C_D und C_P bzw. C_x, C_D und C_P entstehenden Spannungsimpulse U_1 bzw. U_2 werden von einem spannungsempfindlichen Vorverstärker über einen Hauptverstärker einem Impulshöhenanalysator zugeführt. Man bestimmt zunächst bei $C_x = 0$ die Größe der an der Kapazität $C_C + C_P$ (C_P ist die Parallelkapazität durch Zuleitungen, die Eingangskapazität des Vorverstärkers usw.) entstehenden Spannungsimpulse U_1. Dann wird der Impulshöhenanalysator auf $U_2 = U_1/2$ eingestellt und C_x solange vergrößert, bis das Maximum der Impulshöhenverteilung in den eingestellten Kanal fällt. Es gilt dann

$$C_x = C_D + C_P. \tag{3.4}$$

Die Parallelkapazität C_P ermittelt man durch Messung ohne Detektor ($C_D = 0$).

Auf die angegebene Weise wird zunächst C_D als Funktion der Arbeitsspannung U_A bestimmt. Die am Detektor liegende Spannung U beträgt

$$U = U_A - I_D R_A + 0{,}6\ \text{V}, \tag{3.5}$$

wobei

R_A = Detektorarbeitswiderstand und
I_D = Detektorstrom

bedeuten.

Die Darstellung $C_D(1/\sqrt{U})$ liefert C_0 (Abb. 34), wodurch sich die Sperrschichtkapazität C und schließlich die Sperrschichtdicke d berechnen lassen.

Abb. 34 Bestimmung der Detektorparallelkapazität C_0

Abb. 35
Abhängigkeit der Sperrschichtkapazität C von der Detektorspannung U
Detektor 1: p-Si, $\varrho \approx 1500\,\Omega\,\text{cm}$, $F \approx 35\,\text{mm}^2$
Detektor 2: p-Si, $\varrho \approx 8400\,\Omega\,\text{cm}$, $F \approx 35\,\text{mm}^2$

3.1.5. *Beispiel*

Von zwei Oberflächensperrschichtzählern (p-Si, $\varrho_1 \approx 1500\ \Omega$ cm, $\varrho_2 \approx 8400\ \Omega$cm, $F \approx 35\ \text{mm}^2$) wurden $C_D(U_A)$ und $I_D(U_A)$ bei $R_A = 10^7\ \Omega$ bestimmt. Extrapolation der Geraden $C_D(1/\sqrt{U})$ (Abb. 34) liefert $C_{01} = 15$ pF bzw. $C_{02} = 20$ pF, woraus sich $C(U)$ berechnen läßt (Abb. 35). C zeigt die erwartete Abhängigkeit von U und ϱ. Umrechnung nach Gleichung (3.2) liefert d als Funktion von U.

3.2. Bestimmung des Ladungsimpulses eines Oberflächensperrschichtzählers

3.2.1. *Aufgabenstellung*

Die Größe des Ladungsimpulses, den ein ^{210}Po-α-Teilchen bei vollständiger Absorption in der Sperrschicht eines Oberflächensperrschichtzählers ergibt, wenn eine vollständige Sammlung der Ladungsträger vorausgesetzt wird, ist zu berechnen. Der berechnete Wert ist mit dem experimentell ermittelten Wert zu vergleichen, den man durch Bestimmung der Höhe des Spannungsimpulses als Funktion der Detektorspannung erhält.

3.2.2. Grundlagen

Wird ein geladenes Teilchen der Energie E vollständig in der Sperrschicht eines Halbleiterdetektors absorbiert, so werden E/W Elektron-Loch-Paare gebildet, die bei vollständiger Sammlung einen Ladungsimpuls der Größe

$$Q = \frac{Ee}{W} \tag{3.6}$$

ergeben, wobei e die elektrische Elementarladung und W die Energie zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares bedeuten.

Bei der experimentellen Bestimmung der Impulshöhe ist ein ladungsempfindlicher Vorverstärker zu verwenden, da sonst eine Änderung der Höhe der Spannungsimpulse mit der Detektorspannung vorgetäuscht würde, die jedoch auf eine Änderung der Sperrschichtkapazität zurückzuführen ist.

3.2.3. Zubehör

1 ^{210}Po-α-Strahlungsquelle
1 Stromversorgungsgerät für den Detektor mit Meßinstrument für den Detektorstrom
1 ladungsempfindlicher Vorverstärker
1 Hauptverstärker
1 Impulshöhenanalysator
1 Zählgerät

3.2.4. Arbeitsanleitung

Der vom ladungsempfindlichen Vorverstärker gelieferte Spannungsimpuls wird verstärkt und seine Höhe mit einem Impulshöhenanalysator gemessen. Bei der Berechnung der Impulshöhen ist die Beeinflussung der Impulshöhe durch die Differentiations- und Integrationszeitkonstante des Verstärkers zu beachten. Der vom Hauptverstärker gelieferte Impuls hat eine Höhe U_{Imp}, die mit der Spannungsverstärkung V_s des Hauptverstärkers, der Ladungsverstärkung V_q des Vorverstärkers und der gebildeten Ladungsmenge Q folgendermaßen zusammenhängt:

$$U_{\mathrm{Imp}} = K(T, T_1, T_2) V_s V_q Q, \tag{3.7}$$

wobei K ein Korrektionsfaktor ist, der von der Anstiegszeit T der Impulse und der Differentiations- und Integrationszeitkonstanten T_1 und T_2 des Verstärkers abhängt. Zur Bestimmung von U_{Imp} muß die Detektorspannung hinreichend groß sein, damit eine möglichst vollständige Ladungsträgersammlung erreicht wird. Selbstverständlich muß die Spannung mindestens so groß sein, daß die Sperrschichtdicke größer als die Reichweite der Teilchen ist.

3.2.5. Beispiel

^{210}Po-α-Teilchen besitzen eine Energie von 5,3 MeV. Unter den für die Gültigkeit von Gleichung (3.6) genannten Bedingungen wird mit $W_{\mathrm{Si}} = 3{,}6$ eV ein Ladungsimpuls von $2{,}36 \cdot 10^{-13}$ As erzeugt. Die Absorption von α-Teilchen in Luft und im Detektorfenster wurde vernachlässigt.

Die Höhe der Spannungsimpulse U_{Imp} wurde mit einem Oberflächensperrschichtzähler (p-Si, $\varrho \approx 8400\ \Omega$ cm, $F \approx 35$ mm^2) als Funktion der Detektorspannung bestimmt (Abb. 36). Die maximale Größe des Spannungsimpulses

Abb. 36
Abhängigkeit der Impulsgröße U_{Imp} von der Detektorspannung U

beträgt 38,5 V. Bei einer Spannungsverstärkung von $V_s = 44$, einer Ladungsverstärkung von $V_q = 10^{13}$ V/As und einem Korrektionsfaktor $K(T = 0{,}1\ \mu\text{s}, T_1 = T_2 = 0{,}5\ \mu\text{s}) = 0{,}367$ ergibt sich die erzeugte Ladung zu $2{,}38 \cdot 10^{-13}$ As.

Literatur

[1] Hertz, G. (Herausgeber): Lehrbuch der Kernphysik, Band I, 2. Aufl. Leipzig 1966.
[2] Dearnaley, G., and D. C. Northrop: Semiconductor Counters for Nuclear Radiations. London 1964.
[3] Jungclaussen, H.: Halbleiterdetektoren und ihre Anwendung. Kernenergie **8** (1965) 513.

II. KAPITEL
EIGENSCHAFTEN DER KERNSTRAHLUNG

4. GRUPPE
MESSUNG VON ALPHA-STRAHLUNG

Einführung [1]—[4]

α-Teilchen lassen sich mit verschiedenen Detektoren nachweisen. Geeignet dafür sind Ionisationskammern, Proportionalzählrohre, Geiger-Müller-Zählrohre, Szintillationszähler und Halbleiterdetektoren.

Aus Nebelkammeraufnahmen ist bekannt, daß alle α-Teilchen, die von einem α-strahlenden Nuklid emittiert werden, praktisch die gleiche Reichweite besitzen; sie verlassen den Kern mit derselben Energie. Ihre Bahn ist wegen ihrer großen Massen nahezu geradlinig. Die Reichweite der α-Teilchen in Luft beträgt einige Zentimeter. Auf dieser Strecke verliert das α-Teilchen seine Energie durch Ionisationsprozesse (etwa 10^5 Ionenpaare werden gebildet), bis es sich als gewöhnliches Heliumatom mit thermischer Energie weiterbewegt. In festen Substanzen haben α-Teilchen dagegen eine Reichweite von nur wenigen μm.

4.1. Reichweitebestimmung von Alpha-Strahlung in Luft

4.1.1. Aufgabenstellung

Die Reichweite von α-Teilchen in Luft ist durch Abstandsvariation zwischen der α-Strahlungsquelle und dem ZnS:Ag-Szintillator eines Szintillationszählers zu bestimmen.

4.1.2. Grundlagen

Die Reichweite der α-Teilchen kann aus Wilsonkammer-Aufnahmen bestimmt werden oder durch Messung der Ionisation als Funktion des Abstandes von der Quelle. Die Ionisation ist am Ende der Bahn der α-Teilchen wegen des wachsenden Energieverlustes mit Abnahme der Geschwindigkeit (Energie) der Teilchen besonders stark. Registriert man die Anzahl der α-Teilchen als Funktion des Abstandes zwischen Strahlungsquelle und Szintillationszähler, so bleibt die

Teilchenzahl fast über die ganze Strecke konstant, vorausgesetzt, daß nur eine α-Umwandlungsart stattfindet (z. B. ^{210}Po-α-Teilchen). Am Ende der Reichweite der Teilchen erfolgt eine spontane Abnahme der Zählrate. Infolge unterschiedlicher Streuung der Teilchen entlang ihrer Bahn durch Zusammenstöße mit Luftmolekülen erreichen nicht alle Teilchen die gleiche Strecke bis zur völligen Energieabsorption. Abb. 37 zeigt die Anzahl der α-Teilchen, ihre Geschwindigkeit und die gemessene Ionisation als Funktion des Abstandes für das radioaktive Nuklid ^{210}Po. R_{exp} wird mit experimentell ermittelter Reichweite bezeichnet

Abb. 37
Anzahl (1), Geschwindigkeit (2) und Ionisation (3) von ^{210}Po-α-Teilchen als Funktion des Abstandes vom Präparat

(Schnittpunkt der extrapolierten Kurve mit der Abszisse). R_{max} ist die maximale Reichweite. Die Reichweite ist ein Maß für die Energie der Teilchen. Der Zusammenhang zwischen beiden ist nicht linear.

4.1.3. *Zubehör*

1 Zählgerät
1 PSEV in Fassung mit Spannungsteiler in lichtdichtem Gehäuse mit ZnS:Ag-Szintillator (günstigste Schichtdicke s. Aufgabe 2.2.) mit verschiebbarer Halterung für Strahlungsquelle (Abstand zwischen Quelle und Szintillator veränderlich)
1 offene α-Strahlungsquelle (Polonium oder auch Uranoxid)

4.1.4. *Arbeitsanleitung*

Um die Reichweite von α-Teilchen in Luft zu ermitteln, wird das α-Teilchen emittierende Präparat in verschiedene Abstände vom Szintillator gebracht und jedesmal die Zählrate bestimmt. Der Abstand der Quelle vom Szintillator wird durch Verstellen des Stempels, der die Quelle trägt, verändert. Die Zählrate wird in Abhängigkeit vom Quellenabstand a graphisch dargestellt. Da die Anzahl der

je Minute gezählten Teilchen nicht nur von der Reichweite der α-Teilchen, sondern auch noch von der Geometrie der Anordnung abhängt, müssen die gemessenen Werte mit einem Geometriefaktor $1/G$ multipliziert werden, der sich mit dem Abstand des Präparates vom Szintillator ändert.

G ist bei einem flächenhaften Präparat nach der Formel von BLACHMANN (s. Gl. (8.5)) für die gegebene Anordnung für verschiedene Abstände zu berechnen und $1/G = f(a)$ graphisch darzustellen.

Auch die korrigierten Zählraten sind in Abhängigkeit vom Quellenabstand graphisch aufzutragen. Differenziert man diese Kurve, so erhält man eine Reichweiteverteilung der α-Teilchen.

Bei Verwendung einer Quelle, die nur ein α-Teilchen emittierendes Element enthält, sind nach dem in 4.1.2. angegebenen Verfahren R_{exp} und R_{max} zu bestimmen.

Bei Verwendung einer Quelle, die mehrere α-Teilchen emittierende Elemente enthält, erhält man durch Differentiation der Kurve eine Reichweiteverteilung und kann die maximale Reichweite ermitteln.

4.1.5. *Beispiel*

Zur Verfügung standen eine Uranoxid-Strahlungsquelle und ein α-Szintillationszähler mit einem ZnS:Ag-Szintillator der Flächenmasse 5,3 mg/cm^2. Zählungen wurden in den Abständen a von 0,8 bis 3,8 cm zwischen Strahlungsquelle und Szintillator vorgenommen. Die erhaltenen Zählraten wurden mit den dazugehörigen Geometriefaktoren $1/G$ multipliziert und so in vergleichbare Zähl-

Abb. 38
$1/G$ als Funktion des Abstandes für die verwendete Anordnung

raten überführt. Diese Geometriefaktoren wurden der Abb. 38 entnommen (die Kurve in Abb. 38 gilt für die von uns verwendete Anordnung und ist nach der Formel von BLACHMANN berechnet mit $b = 1{,}4$ cm, $c = 1{,}4$ cm). Aus der graphischen Darstellung Abb. 39 $z_{\mathrm{korr}} = f(a)$ ergibt sich die Reichweite zu

$$R_{\alpha} \leqq 2{,}8 \text{ cm} \quad \text{(Literaturwert 2,69 cm)}.$$

Der Verlauf der Kurve zeigt nicht die in Abb. 37 angegebene Form. Dies liegt einmal daran, daß Uran und seine Folgeprodukte α-Teilchen verschiedener Reichweite emittieren und daß außerdem die Quelle selbst sehr inhomogen ist, so daß sicher Selbstabsorption auftritt. Der hier ermittelte Wert kann daher nur als Richtwert für die maximaleReichweite emittierter α-Teilchen aufgefaßt werden. (Geeigneter ist für diesen Versuch eine Poloniumquelle [z. B. elektrolytisch auf eine Unterlage aufgebracht].)

Abb. 39
Reichweitemessungen der α-Teilchen eines Uranoxidstrahlers in Luft

4.2. Messung der Absorption von Alpha-Teilchen in festen Substanzen

4.2.1. Aufgabenstellung

Die Absorption der α-Teilchen eines α-Strahlers in fester Substanz (z. B. Zaponlackfolien) ist mit einem ZnS:Ag-Szintillationszähler zu bestimmen.

4.2.2. Grundlagen

Während die Reichweite von α-Teilchen in Luft einige cm beträgt (s. Aufgabe 4.1.), werden selbst die energiereichsten α-Teilchen schon von einem festen Blatt Papier absorbiert. Der Energieverlust je mg/cm^2 der Absorberschicht wird Bremsvermögen B genannt. Das Bremsvermögen nimmt mit steigender Ordnungszahl Z zu und hängt, genaugenommen, etwas von der Energie der α-Strahlung

ab. Abb. 40 zeigt das Bremsvermögen relativ zu Luft in Abhängigkeit von der Ordnungszahl nach Livingston und Bethe [4] unter Vernachlässigung der geringen Energieabhängigkeit des Kurvenverlaufes.

Zwischen Reichweite R und Energie der α-Teilchen gilt die Beziehung

$$R = C E_\alpha^n \frac{1}{\varrho} \overline{M/B}; \tag{4.1}$$

ϱ ist die Dichte der absorbierenden Substanz, M das Atomgewicht und B das relative Bremsvermögen der Substanz. Der Mittelwert $\overline{M/B}$ für mehratomige Moleküle ergibt sich aus der Summe der M/B-Werte für jedes Atom, dividiert durch die Anzahl der Atome im Molekül. C ist eine Konstante und n ein Exponent, der zwischen 0,75 und 2 variiert.

Abb. 40
Bremsvermögen der Elemente relativ zu Luft für α-Teilchen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z nach Livingston und Bethe

Die Ermittlung von R in einem festen Material x vereinfacht sich, wenn die Reichweite der α-Teilchen in Luft R_{Luft} bekannt ist, da

$$\frac{R_{\text{Luft}}}{R_x} = \frac{(\overline{M/B})_{\text{Luft}}}{(\overline{M/B})_x} \frac{\varrho_x}{\varrho_{\text{Luft}}}. \tag{4.2}$$

Bei Verwendung sehr dünner Absorberfolien läßt sich die Reichweite der α-Teilchen im Absorbermaterial auch auf experimentellem Wege bestimmen.

4.2.3. *Zubehör*

1 Zählgerät
1 PSEV in Fassung mit Spannungsteiler in lichtdichtem Gehäuse mit ZnS:Ag-Szintillator (günstigste Schichtdicke s. Aufgabe 2.2.) mit Quellenhalterung und Schieber zum Auswechseln der Absorberfolien
1 offene α-Strahlungsquelle

4.2.4. *Arbeitsanleitung*

Zur Messung der Absorption von α-Teilchen in festen Materialien eignen sich gut Folien aus Zaponlack, die leicht in verschiedenen Schichtdicken herzustellen sind. Die Zaponlackfolien werden nacheinander zwischen Strahlungsquelle und

Szintillator geschoben, und die Zählraten werden bestimmt. Die Abhängigkeit der Zählrate von der Flächenmasse der Zaponlackfolie wird graphisch aufgetragen. Man erhält auf diese Weise die Absorptionskurve von Zaponlack für die α-Teilchen des verwendeten Nuklids. Man diskutiere das Ergebnis.

Man berechne die Reichweite in einer anderen festen Substanz unter Verwendung der Formel (4.2) und der in Aufgabe 4.1. ermittelten Reichweite in Luft.

4.2.5. *Beispiel*

Zur Verfügung stand dasselbe Uranoxidpräparat wie in Aufgabe 4.1. Zaponlackfolien zwischen 0,123 und 2,058 mg/cm² wurden als Absorberfolien verwendet. Die Zählraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Zaponlackfolien sind in Abb. 41 graphisch dargestellt. Man entnimmt der Abbildung, daß in 2 mg/cm² Zaponlack die α-Teilchen steckenbleiben.

Berechnung der Reichweite in Aluminium:

$$R_{\mathrm{Al}} = R_{\mathrm{Luft}} \frac{(\overline{M/B})_{\mathrm{Al}}}{(\overline{M/B})_{\mathrm{Luft}}} \frac{\varrho_{\mathrm{Luft}}}{\varrho_{\mathrm{Al}}}$$

$$R_{\mathrm{Al}} = 2{,}69 \frac{19{,}3}{14{,}7} \frac{1{,}29 \cdot 10^{-3}}{2{,}70} \mathrm{~cm}$$

$$R_{\mathrm{Al}} = 1{,}69 \cdot 10^{-3} \mathrm{~cm} = 16{,}9 \mathrm{~\mu m}.$$

Abb. 41
Absorption der α-Teilchen eines Uranoxidpräparates in Zaponlack

4.3. Alpha-Spektrometrie mit Halbleiterdetektoren

4.3.1. *Aufgabenstellung*

Das Spektrum eines α-Strahlers ist mit Hilfe eines Halbleiterdetektors für verschiedene Detektorspannungen aufzunehmen.

4.3.2. *Grundlagen*

Ein ionisierendes Teilchen erzeugt in der Sperrschicht eines Halbleiterdetektors Elektron-Defektelektron-Paare, die gesammelt werden. Durch diesen Stromimpuls entsteht am Arbeitswiderstand ein negativer Spannungsimpuls, dessen Höhe der in der Sperrschicht gebildeten Ladungsmenge und damit der absorbierten Energie proportional ist. Auf Grund dieser Energie-Linearität lassen sich Energiemessungen mittels Impulshöhenanalyse durchführen.

Energiemessungen sind nur möglich, wenn die gesamte Energie in der Sperrschicht absorbiert wird. Wegen der geringen Reichweite der α-Teilchen bedeutet das, daß alle Teilchen direkt in die Sperrschicht eintreten müssen. Man verwendet deshalb in der α-Spektrometrie Oberflächenbarrierendetektoren.

Die Energieauflösung eines α-Spektrometers wird u. a. durch das Rauschen des Halbleiterdetektors begrenzt. Der Rauschbeitrag des Detektors ist eine Funktion der Sperrschichtdicke (s. Aufgabe 3.1.) und läßt sich daher durch die Detektorspannung beeinflussen. Die Energieauflösung wird charakterisiert durch die Halbwertsbreite der Absorptionslinie (Breite der Linie bei der halben Maximalintensität).

4.3.3. *Zubehör*

1 Halbleiterdetektor
1 Vorverstärker
1 Linearverstärker
1 Impulshöhenanalysator
1 Zählgerät
1 ^{210}Po-Strahlungsquelle

4.3.4. *Arbeitsanleitung*

Die Messungen werden mit einem in Sperrschicht geschalteten Halbleiterdetektor (n-Schicht Pluspol, p-Schicht Minuspol) durchgeführt. Die Energieauflösung des α-Spektrometers hängt auch vom Rauschen des Vorverstärkers ab. Man verwendet deshalb einen rauscharmen Vorverstärker.

Das Spektrum von ^{210}Po wird bei konstantem Anodenstrom des Vorverstärkers (I_A möglichst groß, um Schrotrauschen zu vermindern) und konstanter Kanalbreite des Analysators für drei verschiedene Detektorspannungen U_D aufgenommen, indem die Impulsrate in Abhängigkeit von der Lage des Kanals aufgenommen wird.

4.3.5. *Beispiel*

Im Versuch wurde ein spannungsgegengekoppelter Vorverstärker benutzt. Die Spektren wurden in Luft aufgenommen; die Quelle lag direkt auf dem Detektor auf.

Abb. 42 zeigt das Spektrum von ^{210}Po bei $U_D = 5$ V, 20 V bzw. 30 V. Hierbei ist U_D die Spannung, die über Detektor und Arbeitswiderstand abfällt. Die Kanalbreite war $U_K = 0{,}5$ V, der Anodenstrom des Vorverstärkers $I_A = 7{,}5$ mA.

Abb. 42
Energiespektrum von ^{210}Po für drei verschiedene Detektorspannungen

Die Absorptionslinie entspricht der Energie der α-Teilchen von ^{210}Po, die 5,3 MeV beträgt. Aus der Abbildung entnimmt man die Kanallage dieser Absorptionslinie

bei $U_D = 5$ V zu 75,6 Skt.;
$U_D = 20$ V 82,05 Skt.;
$U_D = 30$ V 73,2 Skt.

Es ergeben sich somit folgende Eichwerte:

$$U_D = 5\text{ V}: \frac{5{,}3\text{ MeV}}{75{,}6\text{ Skt.}} = 70\text{ keV/Skt.};$$

$$U_D = 20\text{ V}: \frac{5{,}3\text{ MeV}}{82{,}05\text{ Skt.}} = 65\text{ keV/Skt.};$$

$$U_D = 30\text{ V}: \frac{5{,}3\text{ MeV}}{73{,}2\text{ Skt.}} = 72{,}5\text{ keV/Skt.}$$

Die entsprechenden Halbwertsbreiten sind 2,4 Skt., 1,3 Skt. bzw. 1,9 Skt. Für die Energieauflösung ergibt sich damit:

bei $U_D = 5$ V: 168 keV;

bei $U_D = 20$ V: 84 keV;

bei $U_D = 30$ V: 138 keV.

Man sieht, daß sich bei den angegebenen Versuchsbedingungen für minimales Energieauflösungsvermögen ein optimaler Wert der Detektorspannungen finden läßt.

Literatur

[1] Grimsehl, E.: Lehrbuch der Physik, Band IV. Leipzig 1959.
[2] Hertz, G. (Herausgeber): Lehrbuch der Kernphysik, Band II. Leipzig 1960.
[3] Kment, V., und A. Kuhn: Technik des Messens radioaktiver Strahlung. Leipzig 1960.
[4] Livingston, M. S., and J. A. Bethe: Rev. mod. Physics **9** (1937) 245.

5. GRUPPE
MESSUNG VON BETA-STRAHLUNG

Einführung

Zum Nachweis von β-Teilchen sind Ionisationskammern, Proportionalzählrohre, Geiger-Müller-Zählrohre (Glockenzählrohre) und Szintillationszähler geeignet. Besonders das Glockenzählrohr, wie es die Abb. 43 zeigt, hat sich für β-Strahlungsmessungen bewährt, weil es ein Zählrohrfenster von mehreren cm^2 mit Fensterstärken bis herunter zu 1 mg/cm^2 besitzt, so daß sogar die energiearme β-Strahlung von ^{14}C ($E_{max} = 0{,}156$ MeV) noch in das Zählrohrinnere einzudringen vermag.

Das von einem radioaktiven Nuklid emittierte β-Spektrum ist nicht diskret, es ist kontinuierlich und erstreckt sich bis zu einer Maximalenergie E_{max}. Dieser Energie entspricht eine maximale Reichweite der β-Teilchen, die in Luft bis zu einigen m, in festen Stoffen bis zu einigen mm beträgt. Die β-Teilchen erfahren auf ihrem Wege wegen ihrer geringen Masse infolge Streuung starke Richtungsänderungen.

In der vorliegenden Aufgabengruppe 5 sollen einige Eigenschaften der β-Strahlung kennengelernt und einige Korrektionsfaktoren ermittelt werden, wie sie später bei den Aktivitätsbestimmungen gebraucht werden. Es ist in jedem Fall darauf zu achten, daß die Zählraten nicht so hoch sind, daß Totzeitkorrektionen nötig sind ($z < 5000$ Imp/min).

Abb. 43 Schematische Darstellung eines Glockenzählrohrs

5.1. Absorptionsmessungen von Beta-Strahlung

5.1.1. *Aufgabenstellung*

a) Die Absorption von β-Strahlung in Luft (auf dem Wege vom Präparat zum Zählrohrfenster) und im Zählrohrfenster ist zu bestimmen.

b) Für einen β-Strahler sind Absorptionskurven bei verschiedener Geometrie und mit verschiedenen Absorbermaterialien aufzunehmen, die Massenabsorptionskoeffizienten sind zu ermitteln.

5.1.2. *Grundlagen*

Geladene Teilchen verlieren ihre Energie bei der Wechselwirkung mit Materie hauptsächlich durch Ionisationsbremsung, Strahlungsbremsung und Kerntreffer. β-Teilchen haben eine so geringe Masse, daß sie auf Kerne nicht durch Kernkräfte, sondern durch die weniger starken Coulombkräfte wirken. Kerntreffer kommen deshalb als Wechselwirkungsprozeß kaum in Frage. Die Abbremsung erfolgt durch Anregung und Ionisation der Atome (Ionisationsbremsung) und durch Streuung im Coulombfeld des Kerns (Strahlungsbremsung). Das Teilchen bleibt im Material stecken, wird also total absorbiert, wenn es seine gesamte Energie abgegeben hat.

Befindet sich der β-Strahler in einem größeren Abstand a vom Zählrohrfenster, so verliert das β-Teilchen durch Ionisations- oder Streuprozesse in Luft Energie und kann hierdurch möglicherweise das Glockenzählrohr nicht mehr erreichen. Weitere Verluste an Zählrohrimpulsen können dadurch eintreten, daß an Luftmolekülen gestreute β-Teilchen außerhalb des Raumwinkels $\Omega = 2\pi \cdot (1 - \cos \varphi)$ (s. Abb. 43) gelangen oder vom Zählrohrfenster selbst absorbiert werden, ohne

in das Zählrohrinnere zu gelangen. Auch für β-Strahlung (kontinuierliches Energiespektrum) hat das exponentielle Absorptionsgesetz näherungsweise Gültigkeit. Es gilt

$$z(d) = z(0)\, e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right) d}, \tag{5.1}$$

wenn $z(0)$ die vom Glockenzählrohr gezählte Impulsrate ohne Absorber und $z(d)$ diejenige nach Absorption in der Schicht mit der Flächenmasse d ist.

Da der Absorptionskoeffizient für β-Strahlung in Glimmer, Luft und Aluminium nahezu den gleichen Wert hat, ist es sehr einfach, durch Aufnahme der Absorptionskurve für Aluminium die Absorption in Luft und im Glimmerzählrohrfenster zu bestimmen. Das Absorptionsgesetz für totale Absorption lautet dann:

$$z(d_F + d_L + d_{\mathrm{Al}}) = z(d_F + d_L)\, e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right) d_{\mathrm{Al}}}. \tag{5.2}$$

Trägt man z als Funktion von d_{Al} auf halblogarithmischem Papier auf, so erhält man eine gerade Linie wie die ausgezogene Gerade in Abb. 44. Durch Extrapolation der Geraden entnimmt man bei $d_F + d_L + d_{\mathrm{Al}} = 0$ den Wert für die Zählrate $z(0)$, so daß sich für den Absorptionsfaktor ergibt:

$$f_{F+L} = \frac{z(d_F + d_L)}{z(0)} = e^{-\frac{\mu}{\varrho}(d_F + d_L)}. \tag{5.3}$$

Abb. 44 Schema zur Ermittlung der Absorption von β-Strahlung in Luft und Zählrohrfenster

Der Massenabsorptionskoeffizient für einen beliebigen Absorber ergibt sich aus (5.1) zu

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\ln 2}{d_{1/2}}, \tag{5.4}$$

wenn $d_{1/2}$ die Flächenmasse bedeutet, durch die die Zählrate auf die Hälfte des ohne Absorber registrierten Wertes vermindert wird.

5.1.3. *Zubehör*

1 Zählgerät
1 Glockenzählrohr
1 β-strahlende, punktförmige Quelle (z. B. ^{204}Tl oder ^{90}Sr/^{90}Y) je 1 Satz Absorber aus Aluminium, Kupfer und Blei

5.1.4. *Arbeitsanleitung*

a) Nachdem Zählrohrarbeitsspannung und Nullwert bestimmt sind, bringt man zwischen Zählrohrfenster und β-Strahlungsquelle Aluminiumschichten verschiedener Dicke und ermittelt die dazugehörigen Zählraten. Der Aluminiumabsorber ist dicht unter das Zählrohrfenster zu schieben (vgl. Aufgabe *b*).

Aus der auf halblogarithmischem Papier dargestellten Absorptionskurve ermittelt man in der beschriebenen Weise den Absorptionsfaktor f_{F+L}, der den Verlust der gezählten Teilchen durch Absorption im Fenster und in der Luft angibt.

(Die Methode ist, was die Absorption in Luft betrifft, nicht ganz exakt, da Verluste in Luft nicht nur durch Absorption, sondern auch durch Streuung auftreten.)

b) Für drei verschiedene geometrische Anordnungen (Zählrohr, Absorber, Strahlungsquelle) werden nun Absorptionskurven mit Aluminium aufgenommen.

Ist a_1 der Abstand Zählrohr—Absorber und a_2 der Abstand Absorber—Strahlungsquelle, so werden Absorptionskurven aufgenommen für

$$a_1 < a_2, \qquad a_1 \approx a_2, \qquad a_1 > a_2.$$

Bei konstanter Geometrie $a_1 < a_2$ sind dann Absorptionskurven für verschiedene Materialien (Al, Cu, Pb) aufzunehmen und die Massenabsorptionskoeffizienten für diese Stoffe zu bestimmen.

5.1.5. *Beispiel*

Die Abb. 45 und 46 zeigen die Ergebnisse der Absorptionsmessungen. Aus Abb. 45 erhält man für die Absorption in Luft und im Zählrohrfenster

$$f_{L+F} = \frac{4700}{6100} = 0{,}77.$$

Abb. 45
Absorptionskurve für ^{204}Tl-β-Strahlung und Aluminium; Ermittlung der Absorption der Strahlung auf dem Wege von der Quelle bis ins Zählrohrinnere

Der Abb. 46 entnimmt man, daß sich die günstigste Geometrie für $a_1 < a_2$ ergibt. Befindet sich der Absorber dicht über der Strahlungsquelle ($a_1 > a_2$), dann kann durch Streuung zusätzlich Strahlung in das Zählrohrfenster gelangen; für $a_1 \approx a_2$ machen sich diese Streueinflüsse erst bei größeren Absorberdicken bemerkbar.

Aus Abb. 47 wurden Halbwertsflächenmassen $d_{1/2}$ entnommen und damit die Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ nach Formel (5.4) berechnet. Für die ver-

Abb. 46
Absorptionskurven bei unterschiedlicher Geometrie
a_1 = Abstand Zählrohr — Absorber, a_2 = Abstand Absorber — Strahlungsquelle
(Absorber Al, Strahlungsquelle $^{90}Sr/^{90}Y$)

Abb. 47 Absorptionskurven mit verschiedenen Absorbern (Al, Cu, Pb)
Geometrie: $a_1 < a_2$, Strahlungsquelle $^{90}Sr/^{90}Y$

schiedenen Absorbermaterialien ergaben sich (für $^{90}Sr/^{90}Y$-Strahlung) folgende Werte:

Tabelle 4: Ergebnisse

Absorber	$d_{1/2}$ mg/cm²	μ/ϱ cm²/mg
Pb	23,5	0,0295
Cu	37,5	0,0185
Al	60,0	0,0116

5.2. Bestimmung der maximalen Reichweite und Energie von Beta-Strahlung durch Absorptionsmessungen

5.2.1. Aufgabenstellung

Die maximale Reichweite und Energie der β-Strahlung mehrerer β-Strahlungsquellen sind durch Absorptionsmessungen zu bestimmen.

5.2.2. Grundlagen

Ein β-Teilchen wird dann von einem Material total absorbiert, wenn es seine gesamte Energie abgegeben hat. Die Reichweite im Absorbermaterial hängt also von der Energie des absorbierten β-Teilchens ab. Die Reichweite eines β-Teilchens ermöglicht daher Aussagen über seine Energie. Reichweitebestimmungen können leicht durch Absorptionsmessungen durchgeführt werden.

Beim β^--Zerfall wandelt sich ein Neutron im Kern in ein Proton unter Emission eines β^--Teilchens und eines Neutrinos um. Die Umwandlungsenergie wird auf das Zerfallselektron und das Neutrino so verteilt, daß ein radioaktiver β-Strahler (einfaches Spektrum) ein Energiespektrum bildet ($0 \cdots E_{max}$). Erhält das β-Teilchen die gesamte Energie, so liegt die maximale Energie E_{max} vor. ^{59}Fe z. B. hat ein komplexes β-Spektrum, bestehend aus drei übereinandergelagerten kontinuierlichen Energiespektren.

Nimmt man die Absorptionskurve für einen reinen β-Strahler, am besten auf halblogarithmischem Papier, auf, indem man

$$\frac{z_{mit}}{z_{ohne}} = f(d) = \frac{I}{I_0} \tag{5.5}$$

zeichnet, so erhält man einen Intensitätsabfall mit wachsender Schichtdicke des Absorbers, wie dies Abb. 48a zeigt. Für größere Schichtdicken wird ein Abweichen von der steilen Abfallkurve beobachtet; es erfolgt ein allmählicher Übergang in

eine durch Bremsstrahlung der energiereichsten Elektronen entstehende Untergrundkurve. Nach Subtraktion dieser von der Meßkurve erhält man einen steilen Abfall mit asymptotischer Näherung an eine senkrechte Gerade im Abstand $d = R$. Hierbei bedeutet R die Reichweite der energiereichsten Elektronen des β-Spektrums.

Abb. 48a Absorptionskurve für einen reinen β-Strahler mit einfachem Energiespektrum

Abb. 48b Absorptionskurve für einen β-Strahler mit einfachem Energiespektrum und γ-Strahlung

Abb. 48c Absorptionskurve für einen β-Strahler mit komplexem (zweifachem) Energiespektrum und γ-Strahlung

Einen etwas anderen Verlauf zeigen die Kurven, wenn ein einfaches β-Spektrum mit γ-Strahlung oder ein komplexes β-Spektrum mit γ-Strahlung vorliegt (Abb. 48b und 48c).

Zur Bestimmung der Reichweite R gibt es mehrere Methoden: Entweder man ermittelt R nach Aufnahme der Absorptionskurve durch Ziehen der vertikalen Asymptote (Abb. 48a), oder man verwendet die Vergleichsmethode nach Feather [4], indem man die Absorptionskurve des zu untersuchenden Strahlers mit der Absorptionskurve einer Vergleichssubstanz, von welcher die Reichweite genau bestimmt ist, vergleicht, oder das analytische Gesetz der Absorptionskurve ist bekannt (z. B. nach Hughes u. a. [5] und Katz u. a. [6], $I(d) = \text{const}\,(R_1 - d)^4$), und man extrapoliert in der graphischen Darstellung $I^{1/4} = f(d)$ auf die Reichweite $R(I = 0,\ d = R)$. Ist die Reichweite bekannt, so läßt sich die maximale Energie nach dem von Flammersfeld [7] empirisch gefundenen Zusammenhang, der für

Energien zwischen 0 und 3 MeV Gültigkeit hat, ermitteln, wobei R in g/cm² Aluminium anzugeben ist:

$$E_{max} = 1{,}92 \sqrt{R_{max}^2 + 0{,}22 R_{max}} \text{ MeV}. \quad (5.5)$$

(Zu berücksichtigen ist, daß die auf experimentellem Wege durch Absorptionsmessungen erhaltene Reichweite etwas zu kurz ist. Die wahre Bahn eines β-Teilchens verläuft nicht geradlinig, sondern wegen der Ablenkung der Teilchen durch Streuung auf Zickzackbahnen.)

5.2.3. *Zubehör*

1 Zählgerät
1 Glockenzählrohr
3 β-Strahlungsquellen (z. B. ^{90}Sr/^{90}Y, ^{106}Ru/^{106}Rh, ^{204}Tl)
1 Satz Aluminiumabsorber

5.2.4. *Arbeitsanleitung*

Nach Ermittlung des Arbeitspunktes des Glockenzählrohres und des Nullwertes werden die Zählraten (1% Genauigkeit) bei verschiedenen Absorberdicken gemessen, wobei die Absorber möglichst dicht unter das Zählrohr zu schieben sind. Man trägt die Zählraten als Funktion der Flächenmassen der Absorber am besten auf halblogarithmischem Papier auf. Die Flächenmasse d, durch die gerade keine β-Teilchen mehr hindurchkommen, entspricht der maximalen Reichweite der β-Strahlung. Die Absorptionskurve für dickere Schichten muß besonders genau gemessen werden!

Liegen zwei verschiedene β-Energiespektren vor, so zeigt die Absorptionskurve zu Anfang einen wesentlich stärkeren Abfall. Verlängert man den letzten Bogen der Absorptionskurve und bildet die Differenz zwischen der Absorptionskurve und der Verlängerung, so erhält man eine Zählrate z_2, die von der schwächeren β-Komponente herrührt.

Zeichnet man eine neue Kurve $\log z_2 = f(d)$, so kann man aus dieser entsprechend die maximale Reichweite der schwächeren β-Komponente entnehmen und die Energie berechnen.

5.2.5. *Beispiel*

Die Messungen wurden mit drei verschiedenen Strahlenquellen (^{204}Tl, ^{90}Sr/^{90}Y und ^{106}Ru/^{106}Rh) durchgeführt. Als Absorbermaterial wurde Aluminium verwendet. Aus Abb. 49 entnimmt man die maximalen Reichweiten für die einzelnen Strahler. Am Beispiel ^{90}Sr/^{90}Y wird die Trennung der beiden β-Komponenten gezeigt. Die maximale Energie wird nach der Formel von Flammersfeld berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Abb. 49 Absorptionskurven für die β-Strahlung verschiedener Radionuklide (Absorber Al)

Tabelle 5: Meßergebnisse

β-Strahler	R_{max} g/cm²	E_{max}, exp. MeV	E_{max}, Literaturwert MeV
$^{106}Ru/^{106}Rh$	1,75	3,56	3,53
$^{90}Sr/^{90}Y$	1,10	2,31	2,26
^{204}Tl	0,26	0,68	0,764
^{90}Sr	0,142	0,435	0,545

5.3. Selbstabsorption von Beta-Strahlung

5.3.1. *Aufgabenstellung*

Es sind 10 mit ^{35}S markierte $BaSO_4$-Präparate konstanter spezifischer Aktivität von verschiedener Flächenmasse herzustellen. Die Selbstabsorptionskurve ist aufzunehmen, und die Selbstabsorptionskorrektionsfaktoren sind zu ermitteln.

5.3.2. *Grundlagen*

Bei Messungen von radioaktiven Strahlungsquellen können oft erhebliche Fehler, die durch Selbstabsorption der Strahlung innerhalb der Probe hervorgerufen werden, auftreten. Besonders energieärmere β-Strahler wie z. B. ^{35}S

(E_{max} = 0,168 MeV) oder ^{14}C (E_{max} = 0,156 MeV) zeigen schon bei sehr dünnen Präparaten Selbstabsorption. So werden z. B. bei ^{14}C-Proben von 1 mg/cm^2 Flächenmasse bereits 13% der β-Strahlung in der Substanz absorbiert, während bei ^{32}P (E_{max} = 1,708 MeV) bis zu Flächenmassen von 30 mg/cm^2 die Selbstabsorption zu vernachlässigen ist.

Es ist möglich, die Selbstabsorption rechnerisch genau zu erfassen. Da aber in die Rechnung eine Reihe schwer reproduzierbar zu erfassender experimenteller Größen wie Probendicke, Geometrieverhältnisse, Rückstreuung usw. eingeht, läßt sich praktisch keine sehr genaue Rechnung durchführen.

Für β-Strahlungsquellen mit Energien unter 200 keV hat man empirische Gleichungen aufgestellt, die in gewissen Bereichen die Verhältnisse sehr gut wiedergeben. So zeigte LIBBY [9], daß die Reichweite R (mg/cm^2) nach folgender Formel zu berechnen ist:

$$R = E_{max}{}^{5/3}/150 \tag{5.6}$$

(E_{max} = obere Grenzenergie in keV), der Absorptionsfaktor nach

$$\mu \approx 5/R$$

und die Halbwertsflächenmasse nach

$$d_{1/2} = \ln 2/\mu \approx 0{,}14 R. \tag{5.7}$$

Der Korrektionsfaktor $c = z/z_w$, mit dessen Hilfe man die wahre Zählrate z_w (ohne Selbstabsorption) berechnen kann, läßt sich nach folgender Näherungsgleichung für eine Probe der Flächenmasse d ermitteln:

$$c = f\frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d} \tag{5.8}$$

(f = empirischer Faktor).

Da in der Praxis meist Vergleichsmessungen durchzuführen sind, wird entweder mit äußerst geringen oder mit sehr großen Flächenmassen gearbeitet. Im ersten Fall soll die Schicht so dünn sein, daß die Selbstabsorption vernachlässigt werden kann. Andernfalls muß die Flächenmasse bei Präparaten mit großen Trägermengen mindestens gleich der Reichweite R sein. Bei diesen Präparaten „unendlicher Flächenmasse" bringt eine weitere Erhöhung der Flächenmasse keinen weiteren Anstieg der gemessenen Aktivität. Dadurch werden die Messungen unabhängig von der Flächenmasse und liefern der spezifischen Aktivität der Proben proportionale Zählraten.

Liegt die Flächenmasse zwischen beiden Grenzfällen, so müssen bei Vergleichsmessungen die Flächenmasse immer konstant gehalten oder rechnerische Korrektionen mittels des Selbstabsorptionskorrektionsfaktors c durchgeführt werden.

5.3.3. *Zubehör*

$BaCl_2$, HCl, Na_2SO_4-Lösung, Alkohol, destilliertes Wasser etwa 5 µCi ^{35}S in Form von $H_2{}^{35}SO_4$- oder $Na_2{}^{35}SO_4$-Lösung (trägerfrei)
Becherglas, Tropfer, Al-Präparateschälchen
Ultrarot-Lampe
1 komplette Zählanordnung

5.3.4. *Arbeitsanleitung*

0,5 g $BaCl_2$ werden in einem 25-ml-Becherglas in 10 ml destilliertem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter HCl angesäuert. Der Lösung werden etwa 5 μCi ^{35}S in Form von $^{35}SO_4$ zugesetzt und anschließend das $BaSO_4$ durch Zusatz von 1 ml gesättigter Na_2SO_4-Lösung ausgefällt. Nach etwa 10 Minuten wird die über dem Niederschlag befindliche klare Lösung abpipettiert. Dann werden 10 ml Äthanol zugegeben und der Vorgang wiederholt. Schließlich werden 5 ml Äthanol hinzugefügt und die entstandene Bariumsulfatsuspension in gewogene Präparateschälchen überführt. Es werden etwa 10 Proben hergestellt, deren Schichtdicke von 1 bis 30 mg/cm^2 variiert wird. Der Alkohol wird vorsichtig unter einer Ultrarotlampe abgedampft.

Die einzelnen Proben müssen glatte Oberflächen besitzen. Treten beim Trocknen Risse auf, so muß nochmals mit dem Alkohol vorsichtig eingedampft werden.

Nun werden die Zählraten gemessen und in einem Diagramm über der Flächenmasse aufgetragen.

5.3.5. *Beispiel*

Die mit einem dünnwandigen Glockenzählrohr ermittelten Zählraten der Proben sind nach Abzug des Nullwertes in Abhängigkeit von der Flächenmasse in Abb. 50 dargestellt. Verlängert man den anfangs linearen Teil der Kurve 2,

Abb. 50 Selbstabsorptionskurve von ^{35}S-Strahlung in $BaSO_4$

Abb. 51 Kurve der Selbstabsorptionskorrektion für $Ba^{35}SO_4$

so erhält man die Zählraten z_w, die ohne Selbstabsorption gemessen würden. Dividiert man die gemessenen Zählraten (Kurve 1) durch die wahren Zählraten, die ohne Selbstabsorption auftreten würden, so erhält man die in Abb. 51 eingetragenen Selbstabsorptionskorrektionsfaktoren.

5.4. Rückstreuung von Beta-Strahlung

5.4.1. *Aufgabenstellung*

a) Der Rückstreufaktor für einen auf einer Unterlage befindlichen β-Strahler ist in Abhängigkeit von der Flächenmasse der Unterlage zu bestimmen.

b) Die β-Rückstreuung ist auf ihre Abhängigkeit von der Geometrie der Meßanordnung, der Energie der Strahlung und der Ordnungszahl des Rückstreumaterials zu untersuchen; die Energie der rückgestreuten β-Strahlung ist zu bestimmen.

5.4.2. *Grundlagen*

Befindet sich die radioaktive Substanz auf einer Unterlage, so können dem Detektor ursprünglich abgewandte emittierte Teilchen durch Rutherfordsche Vielfachstreuung in der Unterlage so zurückgestreut werden, daß sie den Detektor erreichen und somit die Zählrate um einen Faktor f_R erhöhen. Der Rückstreufaktor f_R steigt mit zunehmender Flächenmasse an, erreicht schließlich einen Sättigungswert f_R^S, wenn die Flächenmasse gleich der halben Reichweite ($R/2$) der β-Teilchen ist. Praktisch wird maximale Rückstreuung schon bei der Flächenmasse $d = 0{,}2\,R$ erreicht. Der Rückstreufaktor f_R wächst um so schneller mit der Flächenmasse d an, je niedriger die Energie der β-Strahlung und je höher die Ordnungszahl des Rückstreumaterials ist (analog der Abhängigkeit der Coulomb-Streuung von Energie und Ordnungszahl).

Die Sättigungswerte f_R^S sind energieunabhängig für Energiewerte zwischen 0,3 und 2,3 MeV. (In diesem Bereich tritt mit zunehmender Energie gerade Kompensation zwischen Abnahme des Streuwirkungsquerschnittes für das betreffende Material und Zunahme der durch die Elektronen getroffenen Kerne ein.)

(Die Rückstreufaktoren für Positronenstrahlung sind geringer als entsprechende für Elektronenstrahlung wegen des geringeren relativistischen Coulombschen Streuwirkungsquerschnittes für Positronen.)

Da die Flächenmasse der Unterlage die Zählrate wesentlich beeinflußt, arbeitet man in der Praxis, um gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, am besten mit sehr dünnen Unterlagen (Zaponlack, Formvar-Folie, Zellulose, Movilit), für welche der Faktor $f_R = 1$ gesetzt werden darf, oder man verwendet dicke Unterlagen, für die $f_R = f_R^S$ gesetzt werden kann und die Rückstreuung somit von Schwankungen in der Schichtdicke unabhängig wird.

Die Energie der zurückgestreuten β-Teilchen ist geringer als die der Primärteilchen. Die β-Teilchen haben durch die Wechselwirkungsprozesse mit den Atomen nicht nur die Richtung geändert, sondern auch Energie verloren. Atome hoher Ordnungszahl führen zu großen Streuwinkeln; das β-Teilchen verläßt nach einer geringen Zahl von Zusammenstößen und daher nicht so energiegeschwächt das Material. Liegt ein Streumaterial niedriger Ordnungszahl vor, so sind viel mehr Wechselwirkungsprozesse notwendig, um den gleichgroßen Streuwinkel zu erreichen, was mit größeren Energieverlusten des β-Teilchens verbunden ist.

Abb. 52 zeigt den Zusammenhang zwischen der maximalen Reichweite der zurückgestreuten Strahlung und der Ordnungszahl des Reflektormaterials für verschiedene β-Strahler nach Messungen von Bogdanow [8]. Je größer die Ordnungszahl des streuenden Stoffes ist, um so größer ist die maximale Reichweite und somit die Maximalenergie der gestreuten β-Teilchen.

Abb. 52 Maximale Reichweite der zurückgestreuten Strahlung verschiedener β-Strahler in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Streumaterials

5.4.3. Zubehör

Abb. 53 Rückstreumeßanordnung

1 Zählgerät
1 Glockenzählrohr
1 Rückstreumeßanordnung (Abb. 53) mit
3 ringförmigen β-Strahlungsquellen ($^{90}Sr/^{90}Y$, $^{106}Ru/^{106}Rh$, ^{204}Tl)
1 punktförmiger β-Strahler (^{204}Tl)
1 Satz Aluminiumfolien (als Absorber bzw. Rückstreuer)
je 1 Satz Rückstreufolien von Paraffin, Kupfer, Zinn und Blei
verschiedene Rückstreumaterialien (Paraffin, Al, Cu, Sn, Pb) mit Sättigungsrückstreudicke

5.4.4. Arbeitsanleitung

a) Zunächst werden wieder Arbeitsspannung und Nullwert z_0 des in einem Gehäuse befindlichen Glockenzählrohrs bestimmt. Dann wird ein auf einer sehr dünnen Unterlage befindliches punktförmiges β-Strahlpräparat in einen mittleren Abstand vom Zählrohrfenster gebracht und die Zählrate z_{ohne} gemessen. Schiebt man eine Rückstreufolie der Flächenmasse d dicht unter das Präparat, so erhält man die Zählrate z_{mit}.

Der Rückstreufaktor f_R ergibt sich aus

$$f_R = \frac{z_{\text{mit}} - z_0}{z_{\text{ohne}} - z_0}. \tag{5.9}$$

Man untersuche die Veränderung des Rückstreufaktors mit zunehmender Flächenmasse d der Quellenunterlage bei Aluminium und zeichne $f_R = f(d)$. Mit anwachsender Flächenmasse nähert sich der Rückstreufaktor dem Sättigungswert f_R^S. Wie groß sind f_R^S und die Sättigungsrückstreudicke für Aluminium?

b) Jetzt wird eine Rückstreumeßanordnung, wie sie in Abb. 53 dargestellt ist, benutzt. Zunächst wird die Rückstreuung für einen ringförmigen β-Strahler in Abhängigkeit von der Geometrie untersucht, indem bei einem Rückstreuer mit Sättigungsrückstreudicke der Abstand Rückstreufolie—Strahlungsquelle geändert und die jeweils zugehörige Impulsrate gemessen wird; der Abstand Quelle—Zählrohr bleibt konstant.

Bei einem festen Abstand Rückstreuer—Strahlungsquelle wird nun die Abhängigkeit der Rückstreuung von der Energie des β-Strahlers untersucht, indem Rückstreukurven $z = f(d)$ für dasselbe Rückstreumaterial mit verschiedenen β-Strahlern aufgenommen werden.

Bei gleichem Abstand nimmt man anschließend $z = f(d)$ für verschiedene Rückstreumaterialien mit ein- und derselben Quelle auf. Man trage außerdem die bei der Sättigungsrückstreudicke gemessene Impulsrate z_S in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z des Rückstreumaterials auf; da nach der Rutherfordschen Formel die Vielfachstreuung proportional mit $\sqrt{Z}$ anwächst, ist zu prüfen, ob eine $\sqrt{Z}$-Abhängigkeit vorliegt.

Bei der gleichen Geometrie werden nun noch Absorptionskurven mit Al-Folien für verschiedene Rückstreumaterialien von Sättigungsdicke aufgenommen. Aus dem Diagramm $\lg z = f(d)$ entnimmt man die maximale Reichweite R'_{max} der zurückgestreuten β-Strahlung und bestimmt nach der Formel von Flammersfeld die Maximalenergie E'_{max}.

5.4.5. Beispiel

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abb. 54 bis 59 und in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Abb. 54
Rückstreufaktor f_R als Funktion der Dicke der Aluminiumschicht (mg/cm²)

Abb. 54 zeigt den Rückstreufaktor f_R als Funktion der Flächenmasse d für Aluminium. Die Rückstreumessungen wurden mit einem punktförmigen ^{204}Tl-Strahler auf Zaponlack durchgeführt. Der Wert des Sättigungsrückstreufaktors wird mit 1,25 und die Sättigungsrückstreudicke mit 80 mg/cm² entnommen.

In Abb. 55 wird die Rückstreurate z als Funktion des Abstandes a zwischen Rückstreufolie und Strahler für eine ringförmige $^{90}Sr/^{90}Y$-Quelle und Cu-Rückstreuer dargestellt. Man sieht, daß die Rückstreuzählrate für kleinste Abstände am größten ist, da mit Vergrößerung des Abstandes die Absorptionsverluste in Luft zunehmen. Für die weiteren Messungen wurde deshalb ein mittlerer Abstand $a = 6$ cm gewählt.

Abb. 55
Rückstreurate z als Funktion des Abstandes a zwischen Rückstreufolie und Strahlungsquelle
Rückstreumaterial Cu, Strahlungsquelle $^{90}Sr/^{90}Y$

(Es sei darauf hingewiesen, daß bei anderen Meßanordnungen, z. B. bei der in Aufgabe *a)* verwendeten, diese Kurve ein anderes Aussehen hat. In diesem Fall kann die Quelle selbst einen Teil der rückgestreuten Strahlung absorbieren (wirkt als Blende). Da sich mit Vergrößerung des Abstandes der aus der Strahlung ausgeblendete Teil verringert, andererseits bei zunehmendem Abstand wegen der Absorption in Luft weniger β-Teilchen bis zum Zählrohr gelangen, die Vergrößerung des Abstandes zwischen Quelle und Rückstreumaterial hier also zwei gegenläufige Wirkungen hervorruft, ergibt sich für zunehmenden Abstand zunächst eine Erhöhung der Rückstreurate; von einem Abstand a_{opt} an nimmt dann die Zählrate ab. Die Kurve durchläuft in diesem Fall also ein Maximum bei dem für Rückstreumessungen optimalen Abstand a_{opt}.)

In Abb. 56 ist die Rückstreuung an Cu für drei verschiedene β-Strahler dargestellt. Es zeigt sich, daß die Sättigungsrückstreudicke d_R^S proportional der Energie des β-Strahlers ist.

Abb. 57 zeigt Rückstreukurven für eine $^{90}Sr/^{90}Y$-β-Strahlung mit der Ordnungszahl Z des Rückstreumaterials als Parameter. Die Sättigungsrückstreudicke d_R^S für die einzelnen Materialien ist von der Ordnungszahl des Rückstreuers unabhängig.

Abb. 56
Rückstreukurven für β-Strahler verschiedener Maximalenergie (Rückstreumaterial Cu)

Abb. 57
Rückstreurate z als Funktion der Flächenmasse d für verschiedene Rückstreumaterialien (Strahlungsquelle $^{90}Sr/^{90}Y$)

In Abb. 58 ist die bei der Sättigungsrückstreudicke gemessene Impulsrate z_S in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z (Kurve 1) und in Abhängigkeit von $\sqrt{Z}$ (Kurve 2) aufgetragen. Die Meßergebnisse belegen die $\sqrt{Z}$-Abhängigkeit der Rückstreuung recht gut.

Abb. 58
Bei der Sättigungsrückstreudicke gemessene Impulsrate z_S als Funktion der Ordnungszahl
$1: z = f(Z)$, $2: z = f(\sqrt{Z})$

Abb. 59 Absorptionskurven der zurückgestreuten β-Teilchen für vier verschiedene Rückstreumaterialien
o = Pb, • = Sn, × = Cu, △ = Al

Abb. 59 zeigt die erhaltenen Absorptionskurven für die zurückgestreute β-Strahlung einer $^{90}Sr/^{90}Y$-Quelle. Die maximalen Reichweiten R'_{max} sind den Diagrammen zu entnehmen; es wurde auch das Verhältnis R'_{max}/R_{max} ermittelt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 6: Abhängigkeit der maximalen Reichweite und der maximalen Energie der rückgestreuten β-Strahlung von der Ordnungszahl des Rückstreuers

Rückstreu-material	Ordnungs-zahl	R'_{max} mg/cm^2	$\frac{R'_{max}}{R_{max}}$	E'_{max} MeV
Al	13	440	0,41	1,04
Cu	29	570	0,53	1,29
Sn	50	662	0,61	1,47
Pb	82	775	0,72	1,68

Literatur

[1] Hertz, G. (Herausgeber): Lehrbuch der Kernphysik, Band I. Leipzig 1966.
[2] Schmeiser, K.: Radionuclide. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1963.
[3] Kment, V., und A. Kuhn: Technik des Messens radioaktiver Strahlung. Leipzig 1960.
[4] Feather, N.: Proc. Cambridge philos. Soc. **34** (1948) 599.
[5] Hughes, D. J., C. Eggler and C. M. Huddleston: Physic. Rev. **75** (1949) 515.
[6] Katz, L., A. S. Penfold, H. J. Moody, R. N. Haslam and H. E. Johns: Physics. Rev. **77** (1950) 289.
[7] Flammersfeld, A.: Z. Naturforsch. **2**a (1947) 370.
[8] Bogdanow, N. A., W. U. Rentblat u. a.: Die Reflexion von β-Strahlen und die Analyse von Metallen. Die Anwendung radioaktiver Isotope in der Metallurgie. Moskau 1955 (russ.).
[9] Libby, J. F.: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **2** (1947) 19.

6. GRUPPE
MESSUNG VON GAMMA-STRAHLUNG

Einführung [1]—[6]

Die γ-Strahlung ist eine energiereiche Wellen- oder auch Photonenstrahlung und besitzt im Vergleich zur α- oder β-Strahlung eine sehr geringe Ionisierungswahrscheinlichkeit von Gasen. Die Zählung von γ-Quanten mit einem Geiger-Müller-Zählrohr geschieht daher auf dem Umweg über die Bildung von Sekundär-

elektronen im Zählrohrmantel. Die Bildung von Elektronen im Zählrohrmantel beruht auf Wechselwirkungsprozessen zwischen γ-Quanten und dem Material des Zählrohrmantels und ist abhängig von der Ordnungszahl des verwendeten Materials und der Energie der γ-Strahlung. Photoeffekt, Compton-Streuung oder Paarbildung führen zur Absorption und Bildung von Elektronen. Gelangen diese Elektronen ins Innere des Zählrohrs, so kommt es zur Ionisation und Zählrohrwirkung. Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohrs für γ-Strahlung kann definiert werden als das Verhältnis der registrierten Zählimpulse zur Anzahl der γ-Quanten, die das Zählrohr treffen. Selbst bei optimaler Wahl von Ordnungszahl und Dicke des Wandmaterials wird jedoch nur eine Ansprechwahrscheinlichkeit von etwa 1—2% für γ-Strahlung erreicht. Man verwendet daher heute zur Registrierung von γ-Strahlung bevorzugt Szintillationszähler mit Szintillatoren hoher Dichte, damit ein möglichst großer Teil der Strahlung absorbiert wird. Besonders bewährt haben sich NaJ:Tl-Szintillatoren (s. Aufgabe 2.3.). Bei geeigneter Wahl des Szintillators werden Ansprechwahrscheinlichkeiten von 80% und mehr erreicht.

6.1. Schwächung von Gamma-Strahlung

6.1.1. Aufgabenstellung

Es sind Schwächungskurven für γ-Strahler verschiedener Energien aufzunehmen, die Halbwertsdicken zu bestimmen und die Massenschwächungskoeffizienten zu berechnen.

Durch Vergleich der berechneten mit den aus der Literatur bekannten Massenschwächungskoeffizienten sind die Energien der verwendeten γ-Strahler zu bestimmen.

6.1.2. Grundlagen

Trifft γ-Strahlung auf Materie, so treten die γ-Quanten mit den Atomen in Wechselwirkung. Dabei nimmt die Intensität I der γ-Strahlung nach Durchdringen der Schichtdicke dx eines Materials um den Betrag dI ab, wobei

$$dI = -\mu I \, dx$$

gilt. μ bedeutet hierin den totalen Schwächungskoeffizienten.

Die Schwächung der γ-Strahlung kann durch drei Prozesse erfolgen: Photoeffekt, Compton-Effekt und Paarbildungseffekt. Der totale Schwächungskoeffizient μ setzt sich daher aus drei Anteilen zusammen:

$$\mu = \mu_{\text{Photoeffekt}} + \mu_{\text{Compton-Effekt}} + \mu_{\text{Paarbildung}}.$$

Der Anteil, den die einzelnen Effekte an der Schwächung eines γ-Strahlungsbündels in einem bestimmten Material haben, hängt von der Energie der Strahlung ab. Für niedrige Energien ($E_\gamma < 0{,}5$ MeV) tritt vor allem der Photoeffekt auf, der mit wachsender Energie rasch abnimmt. Für mittlere Energien ($E_\gamma < 1$ MeV) kommt die Schwächung hauptsächlich durch Compton-Effekt zustande, und bei hohen Energien ($E_\gamma > 1{,}02$ MeV) tritt Paarbildung auf. Die totale Schwächung (Überlagerung der drei Wechselwirkungseffekte) erreicht für alle Elemente ein Minimum für eine bestimmte Energie (für Pb bei 3 MeV, für Cu bei 8 MeV, für Al bei 20 MeV). Abb. 60 zeigt den Verlauf des totalen Massenschwächungskoeffizienten einiger Materialien für γ-Strahlung in Abhängigkeit von der Energie der γ-Strahlung.

Abb. 60 Totaler Massenschwächungskoeffizient als Funktion der Energie der γ-Strahlung

Integration der obigen Gleichung führt zu dem bekannten Schwächungsgesetz

$$I = I_0\, e^{-\mu x}. \tag{6.1}$$

Hierin bedeutet I_0 die Anfangsintensität ($x = 0$) und I die Intensität nach Durchlaufen der Schichtdicke x.

Diejenige Schichtdicke, bei der die Anfangsintensität auf ihren halben Wert abgesunken ist, wird Halbwertsdicke $x_{1/2}$ genannt. Setzt man statt der Schichtdicke x die Flächenmasse d des Absorbers ein, wobei $d = \varrho \cdot x$ gilt (ϱ Dichte des Materials in g/cm³), so kann das Schwächungsgesetz in der Form

$$I = I_0\, e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right) d} \tag{6.2}$$

geschrieben werden. μ/ϱ wird „Massenschwächungskoeffizient" genannt und ist eine vom Absorbermaterial und der Energie der γ-Strahlung abhängige Größe.

6.1.3. *Zubehör*

1 komplette Zählrohrmeßeinrichtung zur Registrierung von γ-Strahlung
1 Bleikollimator und mehrere Bleiblenden
verschiedene γ-Strahlungsquellen (z. B. ^{60}Co, ^{137}Cs)
mehrere Sätze Blei- und Kupferfolien

6.1.4. *Arbeitsanleitung*

Nachdem Einsatz- und Arbeitsspannung des Zählrohrs bestimmt sind, wird zunächst der Nulleffekt gemessen. Dann wird die Intensität I_0 des ausgeblendeten γ-Strahlungsbündels mit dem Zählrohr bestimmt.

Besonderer Wert muß auf gut ausgeblendete Strahlung gelegt werden, damit nicht etwa Sekundärstrahlung direkt in das Zählrohr gelangt. Danach werden die Absorber zwischen Quelle und Zählrohr geschoben und die Intensität der durchgelassenen Strahlung in Abhängigkeit von der durchstrahlten Schichtdicke gemessen.

Die Größen I bzw. I_0 sind den Zählraten mit bzw. ohne Absorber z und $z(0)$ äquivalent.

Wenn nun das Verhältnis I/I_0 bzw. $z/z(0)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke x auf halblogarithmischem Papier aufgetragen wird, so ergibt die graphische Darstellung eine Gerade:

$$\ln I/I_0 = -\mu \cdot x .$$

Die Neigung der Geraden hängt dabei vom durchstrahlten Material und der Energie der γ-Strahlung ab.

Die Messungen sind für mehrere Materialien mit zwei γ-Strahlungsquellen mit verschiedener Energie durchzuführen. Aus den Schwächungsgeraden sind die Halbwertsdicken $x_{1/2}$ abzulesen und in Halbwertsflächenmassen umzurechnen. Aus $d_{1/2}$ kann der Massenschwächungskoeffizient des betreffenden Materials leicht berechnet werden:

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\ln 2}{d_{1/2}} . \tag{6.3}$$

Aus μ/ϱ für ein bestimmtes Material kann mit Hilfe von Abb. 60 auf die Energie des verwendeten γ-Strahlers geschlossen werden.

6.1.5. *Beispiel*

Es wurden Schwächungsmessungen mit einem ^{60}Co-Präparat und einem ^{137}Cs-Präparat durchgeführt. Als Absorbermaterial wurden Kupfer- und Bleifolien verwendet. Die erhaltenen Schwächungskurven sind in Abb. 61 graphisch dargestellt.

Bei $I = 0{,}5\, I_0$ wurden die Halbwertsdicken entnommen und mit Hilfe der Dichte der Materialien ($\varrho_{Cu} = 8{,}9$ g/cm^3, $\varrho_{Pb} = 11{,}3$ g/cm^3) in $d_{1/2}$ umgerechnet. Aus $d_{1/2}$ wurden die jeweiligen Massenschwächungskoeffizienten μ/ϱ errechnet.

Anschließend ergaben sich durch Vergleich der berechneten mit den in der Literatur (Abb. 60) angegebenen Massenschwächungskoeffizienten die Energien der verwendeten γ-Strahler.

Abb. 61 Schwächungskurven

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Versuchsergebnisse

Strahlungs-quelle	Absorber-material	$x_{1/2}$ cm	$d_{1/2}$ g cm^{-2}	μ/ϱ cm^2 g^{-1}	E nach Abb. 60 MeV
^{60}Co	Cu	1,53	13,6	0,051	1,4
	Pb	1,13	12,8	0,054	
^{137}Cs	Cu	1,12	9,97	0,069	0,7
	Pb	0,60	6,78	0,102	0,69

Eine Unterscheidung der beiden γ-Energien der ^{60}Co-Strahlung ($E_1 = 1{,}33$ MeV, $E_2 = 1{,}17$ MeV) ist mit dieser Methode nicht möglich. Die γ-Energie des ^{60}Co wurde um 5 bis 20% und die γ-Energie des ^{137}Cs ($E = 0{,}662$ MeV) um 5 bis 6% zu hoch bestimmt.

6.2. Rückstreuung von Gamma-Strahlung

6.2.1. *Aufgabenstellung*

Es ist die γ-Rückstreuintensität für verschiedene Materialien in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu messen. Als Nachweisgerät dient ein Szintillationszähler mit Impulshöhenanalysator.

6.2.2. Grundlagen

Fällt γ-Strahlung auf eine Stoffschicht auf, so ist „Rückstrahlung“ zu beobachten. Diese Rückstrahlung besteht aus Elektronen, die durch den Photoeffekt erzeugt werden, und aus γ-Quanten, die durch den Compton-Effekt zurückgestreut sind (Paarbildung und Positronenzerstrahlung sind für die verwendeten γ-Energien ohne Bedeutung und daher am Zustandekommen des Rückstreueffektes nicht beteiligt).

Die nach rückwärts emittierten Photoelektronen werden im Material stark absorbiert, so daß ihr Einfluß mit zunehmender Schichtdicke vernachlässigt werden kann. Man schaltet daher vielfach von vornherein einen Absorber für diese Elektronen ein.

Es bleiben somit nur die durch den Compton-Effekt im Material nach rückwärts gestreuten γ-Quanten übrig, die einen Teil ihrer Energie bei der Compton-Streuung verloren haben. Beim Compton-Effekt besteht zwischen der Energie des einfallenden Quants E_γ, dem Streuwinkel ϑ und der Energie des gestreuten Quants E'_γ die Beziehung

$$E'_\gamma = \frac{m_0 c^2 E_\gamma}{m_0 c^2 + E_\gamma(1 - \cos\vartheta)}, \tag{6.4}$$

die exakt jedoch nur für Streuung an einem freien Elektron gilt. Der Energieverlust der γ-Quanten wächst mit größer werdendem Streuwinkel und erreicht ein Maximum bei $\vartheta = 180°$.

Der Energieunterschied zwischen Primärstrahlung und gestreuter Strahlung ermöglicht ihre Trennung mit einer geeigneten Meßanordnung, wie sie Abb. 62

Abb. 62
Rückstreumeßanordnung mit Impulshöhenanalysator

zeigt. Mit einem Szintillationszähler, dessen Ausgangsimpulse nach der Verstärkung einem Einkanalanalysator zugeführt werden, kann die Strahlung — getrennt nach ihrer Energie — registriert werden. Durch entsprechende Wahl der Kanallage im Einkanalanalysator werden nur die gestreuten Compton-Quanten gemessen. Die Direktstrahlung und ein großer Teil des Compton-Kontinuums werden vom Analysator ausgesondert. (Bei einer solchen Meßanordnung entfällt die Abschirmung der Direktstrahlung.)

Die Intensität der rückgestreuten γ-Strahlung steigt zunächst proportional mit zunehmender Dicke des Reflektormaterials an. Bei größeren Materialdicken wird die Zunahme kleiner, da sich die Schwächung der rückgestreuten Strahlung bemerkbar macht. Die γ-Rückstreuintensität ändert sich bei großer Dicke des Reflektormaterials nur noch innerhalb des statistischen Fehlers, man erhält eine scheinbare Sättigungsdicke des Reflektormaterials. (Einen genau definierten Wert wie bei der β-Strahlung kann es nicht geben, da es keine definierte Reichweite der γ-Strahlung gibt.)

Die Rückstreuintensität besitzt für energiereiche γ-Quanten ($E \geqq m_0 c^2$) ein Maximum für mittlere Ordnungszahlen. So ist z. B. die Sättigungsrückstreuintensität für Eisen größer als für Aluminium oder Blei. Die Ursache dafür ist

darin zu suchen, daß die energiearmen rückgestreuten γ-Quanten in Materialien hoher Ordnungszahlen vorzugsweise durch Photoeffekt absorbiert werden und daher nicht zur Rückstreuintensität beitragen können.

6.2.3. *Zubehör*

1 Szintillationszähleranordnung mit Linearverstärker, Einkanalanalysator und Zählgerät
1 γ-Strahlungsquelle (^{137}Cs)
Rückstreumaterialien verschiedener Ordnungszahl und verschiedener Dicke

6.2.4. *Arbeitsanleitung*

Die Rückstreumeßanordnung ist nach Abb. 62 aufzubauen und die Eichung nach Aufgabe 6.3.4. vorzunehmen. Nach Gleichung (6.4) wird die Energie der um 180° gestreuten γ-Quanten berechnet. In der Nähe dieses berechneten Wertes wird mit dem Impulshöhenanalysator das Energiespektrum mit und ohne Rückstreumaterial gemessen. Die gemessenen Kanallagen der Rückstreumaxima werden mit der berechneten Kanallage verglichen (die Güte der Übereinstimmung ist ein Maß für die Linearität des Verstärkers).

Die Zählraten in Abhängigkeit von der Dicke verschiedener Materialien werden bei der Kanallage für die Rückstreuspitze gemessen. Die Kurven $z = f(x)$ sind graphisch darzustellen und zu diskutieren.

6.2.5. *Beispiel*

Die Messungen wurden mit einer punktförmigen 50 μCi-^{137}Cs-Strahlungsquelle durchgeführt. Der Einkanalanalysator wurde nach Aufgabe 6.3.5. geeicht. Die Photospitze des ^{137}Cs lag bei einer Kanallage von 11,3 Skt. Daraus ergab sich der Eichwert von

$$\frac{0{,}662 \text{ MeV}}{11{,}3 \text{ Skt.}} = 58{,}5 \text{ keV/Skt.}$$

Die Energie der um 180° gestreuten Quanten wurde berechnet:

$$E'_\gamma = \frac{m_0c^2\,E_\gamma}{m_0c^2 + E_\gamma(1-\cos\vartheta)} = \frac{0{,}511\cdot 0{,}662}{0{,}511 + 0{,}662(1-(-1))} = 0{,}184 \text{ MeV}.$$

0,184 MeV entsprach einer Kanallage von 0,184/0,0585 = 3,15 Skt. Das Impulsspektrum mit und ohne Rückstreumaterial wurde in der Kanallage 1,5 Skt. bis 4,0 Skt. ausgemessen. Als Rückstreumaterialien dienten Platten aus Kunststoff, Aluminium, Eisen, Kupfer und Blei von 60 mm Dicke. Die Kanalbreite betrug 1 V.

Die Werte wurden in das Diagramm der Abb. 63 eingetragen. Die den maximalen Zählraten entsprechenden Kanallagen bei 3,1—3,2 Skt. stimmen gut mit der berechneten Kanallage überein.

Anschließend wurde bei der Kanallage 3,1 Skt. die Rückstreuintensität für Aluminium, Eisen und Blei in Abhängigkeit von der Dicke des Streumaterials gemessen. Abb. 64 zeigt das Ergebnis. Der verschiedene Kurvenverlauf der gemessenen Materialien entspricht gut den Erwartungen nach der Theorie.

Abb. 63 Impulsspektrum von ^{137}Cs im Gebiet der Rückstreuung für verschiedene Streumaterialien

Abb. 64 Rückstreuintensität der γ-Quanten für Fe, Al und Pb in Abhängigkeit von der Schichtdicke x

6.3. Gamma-Spektroskopie mit dem Impulshöhenanalysator

6.3.1. *Aufgabenstellung*

Mit einem Impulshöhenanalysator ist das Energiespektrum von ^{137}Cs zu messen. Ein unbekannter γ-Strahler ist zu identifizieren.

6.3.2. *Grundlagen*

Die Intensität eines Lichtblitzes in einem Szintillationskristall hängt von der Energie des Teilchens ab, das den Lichtblitz erzeugt. Wenn die Intensität des Lichtblitzes bestimmt werden kann, so läßt sich die Energie des anregenden Teilchens ermitteln. Die Intensität des Lichtblitzes und somit die Energie des betreffenden Teilchens können aus der Impulshöhe des vom PSEV abgegebenen Impulses bestimmt werden. Hierzu werden Impulshöhenanalysatoren gebaut, deren Prinzipschaltung aus Abb. 65 zu ersehen ist. Der Ausgangsimpuls des

Abb. 65 Blockschaltschema eines Impulshöhenanalysators

Sz = Szintillationskristall, *LL* = Lichtleiter, PSEV = Photosekundärelektronenvervielfacher, *KF* = Katodenfolger, *LV* = Linearverstärker, *D* = Diskriminator, *HS* = Hochspannungsgerät, *NG* = Netzgerät, *ZG* = Zählgerät

PSEV wird über eine Katodenfolgerstufe, die eine Anpassung des Ausgangswiderstandes des PSEV an den Wellenwiderstand des Kabels erreicht, dem Eingang des Impulshöhenanalysators zugeführt. Die Impulsspannung wird zunächst in einem Linearverstärker verstärkt. Dadurch wird das Impulshöhenspektrum in der Impulshöhe auseinandergezogen. Die Trennung verschieden hoher Impulse ist um so leichter, je höher der Verstärkungsgrad des Linearverstärkers ist.

Die verstärkten Impulse werden einer Diskriminatorstufe zugeführt. Diese Stufe besteht aus zwei Impulsdiskriminatoren, deren Ausgangsimpulse einer Antikoinzidenzstufe zugeleitet werden. Eine Diskriminatorstufe läßt nur Impulse durch, deren Höhe größer als die Diskriminatorspannung ist. An den Diskriminatoren liegen die Diskriminatorspannungen U_{D1} und U_{D2}, die sich um die sogenannte Kanalbreite unterscheiden. Die Kanalbreite, d. h. die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Diskriminatoren, ist einstellbar.

Mit Hilfe der Diskriminatoren lassen sich drei Impulssorten unterscheiden:

Impulssorte 1, Impulse, die kleiner als U_{D1} sind,
Impulssorte 2, Impulse, die größer als U_{D1}, aber kleiner als U_{D2} sind, und
Impulssorte 3, Impulse, die größer als U_{D2} sind.

Impulse der Sorte 1 werden von beiden Diskriminatoren nicht, Impulse der Sorte 3 werden von beiden Diskriminatoren durchgelassen, während Impulse der Sorte 2 nur vom Diskriminator 1 weitergeleitet werden.

Die auf die Diskriminatoren folgende Antikoinzidenzstufe bewirkt, daß nur dann ein Impuls am Ausgang abgegeben wird, wenn ein einzelner Impuls von einem der beiden Diskriminatoren kommt, d. h., wenn ein Impuls der Sorte 2 ankommt. Die Antikoinzidenzstufe wird gesperrt, wenn ein Impuls der Sorte 3 anlangt. Am Ausgang dieses Einkanalanalysators entsteht also nur dann ein Impuls, wenn der von der Diskriminatorstufe abgegebene Impuls zur Sorte 2 gehört, die Impulshöhe wird analysiert. Je kleiner die Kanalbreite ist, desto feiner ist die Analyse, desto geringer ist aber auch die gemessene Impulszahl.

Die Diskriminatoren lassen sich in ihrer absoluten Diskriminatorspannung ändern, es sind Kanallagen zwischen der Spannung 0 und der Höchstspannung des Linearverstärkers möglich. Durch Veränderung der Kanallage kann das Impulsspektrum, das der PSEV liefert, und damit die Energie des Teilchens, die im Kristall abgegeben wird, gemessen werden.

Das Impulsspektrum eines einfachen γ-Strahlers (z. B. ^{137}Cs) kommt folgendermaßen zustande: Im NaJ:Tl-Kristall werden die γ-Quanten durch Photoeffekt und Compton-Effekt sowie (bei γ-Energien über 1,02 MeV) durch Paarbildungseffekt absorbiert.

Bei der Absorption durch Photoeffekt wird die gesamte Energie in Szintillationsenergie umgewandelt. Nicht nur das Photoelektron wird unter Anregung von Szintillation völlig abgebremst, sondern auch die zur Ablösung des Photoelektrons nötige Energie wird in Szintillationsenergie umgewandelt, denn das durch Ablösung des Photoelektrons angeregte Kristallatom sendet eine weiche Röntgenstrahlung aus, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch Photoeffekt vernichtet wird.

Die durch Photoeffekt absorbierten Quanten ergeben im Impulsspektrum eine Linie, die sogenannte „Photolinie", die der Quantenenergie entspricht. Der Impulshöhenanalysator wird mit dieser Photolinie geeicht. Ihre Breite ist ein Maß für das energetische Auflösungsvermögen, das durch die Halbwertsbreite in eV ausgedrückt wird (die Breite der Linie bei der halben Maximalintensität).

Bei der Schwächung durch Compton-Effekt wird nicht die gesamte Energie des γ-Quants in Szintillationsenergie umgewandelt; ein γ-Quant mit geringerer Energie fliegt gestreut weiter. Bei kleinen Kristallen wird mit großer Wahrscheinlichkeit das gestreute Compton-Quant den Kristall verlassen, während bei großen Kristallen ein weiterer Energieverlust durch Photo- oder Compton-Effekt wahrscheinlicher wird. Durch Compton-Effekt ergibt sich eine große Zahl von Szintillationen verschiedener Energie. Es ergibt sich eine kontinuierliche Verteilung der Impulshöhen, das sogenannte „Compton-Kontinuum". Die höchste Energie, die ein γ-Quant beim Compton-Effekt abgeben kann (Streuung des Quants um den Winkel 180°), erscheint im Energiespektrum als Compton-Kante.

Der Paarbildungsprozeß tritt nur bei $E > 1{,}02$ MeV auf. Bei höheren Energien entsteht bei einer Energie, die um 1,02 MeV kleiner ist als die γ-Energie des Strahlers, eine Paarlinie, die die kinetische Energie des gebildeten Elektron-Positron-Paares darstellt.

6.3.3. Zubehör

1 komplette Impulshöhenanalysator-Anordnung nach Abb. 65 zur Analyse von γ-Strahlung
1 γ-Strahlungsquelle (z. B. ^{137}Cs)
1 unbekannte γ-Strahlungsquelle

6.3.4. Arbeitsanleitung

Am Diskriminator des Impulshöhenanalysators wird die Kanalbreite eingestellt. Am Linearverstärker wird der Verstärkungsgrad so weit erhöht, daß die Photolinie von ^{137}Cs durch die größte Kanallage gerade noch gemessen werden kann. Nun wird die Zählrate als Funktion der Kanallage bestimmt und graphisch dargestellt.

Aus dem Diagramm wird die Lage der Photolinie bestimmt. Die Skala der Kanallage des Einkanalimpulshöhenanalysators kann geeicht werden, indem die Kanallage der Photolinie gleich 0,662 MeV gesetzt wird. Anschließend wird die Halbwertsbreite der Photolinie abgelesen.

Bevor das Energiespektrum des unbekannten Strahlers aufgenommen wird, muß die Linearverstärkung so eingestellt werden, daß das gesamte Spektrum erfaßt wird. Die Skala der Kanallage wird mit der bei der gleichen Linearverstärkung erhaltenen Photolinie des ^{137}Cs geeicht. Aus der graphischen Darstellung des Energiespektrums des unbekannten Strahlers kann seine γ-Energie ermittelt werden.

6.3.5. Beispiel

Das Energiespektrum von ^{137}Cs wurde bei einer Kanalbreite von 1 V ausgemessen, nachdem der Verstärkungsgrad so eingestellt worden war, daß das gesamte Spektrum erfaßt wurde. Die erhaltenen Zählraten sind in Abb. 66 in Abhängigkeit von der Kanallage graphisch dargestellt. Die Kanallage der Photolinie ist aus Abb. 66 bei 93,5 Skt. zu entnehmen.

Die Eichung für die eingestellte Verstärkung ergibt somit:

$$\frac{0{,}662\ \text{MeV}}{93{,}5\ \text{Skt.}} = 7{,}08\ \text{keV/Skt.}$$

Die Halbwertsbreite der Photolinie beträgt

$$1{,}2\ \text{Skt.} = 8{,}5\ \text{keV}.$$

Anschließend wurden die Energiespektren des unbekannten Strahlers und des ^{137}Cs gleichzeitig aufgenommen. Vorher mußte jedoch die Verstärkung verkleinert werden, damit beide Spektren vollständig erfaßt werden konnten. Das erhaltene Spektrum, das durch Überlagerung der Einzelspektren zustande kommt, wurde in Abb. 67 aufgezeichnet. Durch eine gesonderte Messung wurde gefunden,

daß das Intensitätsmaximum bei 44,5 Skt. der Photolinie des ^{137}Cs entspricht. Mit diesem Wert wurde die Skala der Kanallage für den verwendeten Verstärkungsgrad geeicht:

$$\frac{0{,}662 \text{ MeV}}{43{,}5 \text{ Skt.}} = 15{,}18 \text{ keV/Skt.}$$

Abb. 66 Energiespektrum von ^{137}Cs

Abb. 67 Überlagerte Energiespektren von ^{137}Cs und einem unbekannten Strahler

Wie aus Abb. 67 hervorgeht, weist das Spektrum des unbekannten Strahlers zwei Photolinien auf, denen zwei γ-Energien entsprechen:

1. Photolinie bei 77,0 Skt. $\triangleq$ 1,17 MeV $= E_{\gamma 1}$,
2. Photolinie bei 86,5 Skt. $\triangleq$ 1,30 MeV $= E_{\gamma 2}$.

Der Intensitätsanstieg bei 60 Skt. entspricht einer γ-Energie von 0,9 MeV, d. h., es handelt sich um die Überlagerung der Compton-Kanten der beiden γ-Energien.

Das Intensitätsmaximum bei 33 Skt. ist die Rückstreuspitze der γ-Strahlung (s. Aufgabe 6.2.).

Der unbekannte Strahler emittiert demnach die beiden aufgefundenen γ-Energien von $E_{\gamma 1} = 1{,}17$ MeV und $E_{\gamma 2} = 1{,}30$ MeV und konnte als ^{60}Co identifiziert werden. $E_{\gamma 2}$ wurde um 3% zu niedrig bestimmt ($E_{\gamma 2} = 1{,}33$ MeV).

Literatur

[1] Hertz, G. (Herausgeber): Lehrbuch der Kernphysik, Band I. Leipzig 1966.
[2] Schmeiser, K.: Radionuclide. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1963.
[3] Kment, V., und A. Kuhn: Technik des Messens radioaktiver Strahlung. Leipzig 1960.
[4] Gorschkow, G. W.: Gammastrahlung radioaktiver Körper. Leipzig 1960.
[5] Crouthamel, C. E.: Applied γ-Ray Spectrometry. Oxford—London 1960.
[6] Siegbahn, K.: Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. Amsterdam 1965.

7. GRUPPE
MESSUNG VON NEUTRONEN

Einführung [1]—[4]

Nach der Entdeckung des Neutrons im Jahre 1932 durch Chadwick begann eine verstärkte Entwicklung der Kernphysik, da mit dem Neutron ein Teilchen gefunden war, das sich wegen seiner elektrischen Neutralität besonders gut zum Beschießen von Atomkernen eignet. Seitdem sind zahlreiche Untersuchungen über die Wechselwirkung von Atomkernen und Neutronen durchgeführt worden, und die Neutronenphysik hat sich zu einem wichtigen Gebiet innerhalb der Kernphysik entwickelt.

Neutronen werden bei speziellen Kernreaktionen und bei der Kernspaltung freigesetzt. Kernreaktionen können hervorgerufen werden, indem Atomkerne mit Teilchen von hohen Energien (z. B. Protonen, Deuteronen, α-Teilchen, leichte Kerne, Elektronen, γ-Strahlung usw.) beschossen werden.

Auf diese Weise wurden mannigfaltige Kernumwandlungen beobachtet und untersucht.

Als Neutronenquellen kann eine Anzahl Kernreaktionen dienen. Es haben sich aber verschiedene Reaktionstypen als besonders geeignet erwiesen. Allgemein verbreitet sind Neutronenquellen, die auf (α, n)-Reaktionen beruhen. Solche Neutronenquellen bestehen aus einem α-Strahler und einem Element, das sich bei Beschuß mit α-Teilchen unter Neutronenemission umwandelt.

Als α-Strahler verwendet man $^{226}_{88}$Ra ($t_{1/2}$ = 1590 a) oder $^{210}_{84}$Po ($t_{1/2}$ = 139 d). Als reagierende Kerne kommen nur Stoffe kleiner Ordnungszahl in Frage, da die positiv geladenen α-Teilchen den Potentialwall des Atomkerns durchdringen müssen.

Eine exotherme (α, n)-Reaktion ist die Umwandlung des Berylliums bei Beschuß mit α-Teilchen in Kohlenstoff:

$$^{9}_{4}\text{Be} + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{12}_{6}\text{C} + ^{1}_{0}\text{n} + 5{,}76\ \text{MeV}.$$

Diese Kernreaktion wird in Neutronenquellen ausgenutzt, die aus Radium und Beryllium, Polonium und Beryllium oder Plutonium und Beryllium bestehen. Alle diese Neutronenquellen emittieren kontinuierliche Neutronenspektren. Die Maximalenergie der Neutronen beispielsweise einer (Ra-Be)-Quelle beträgt 13 MeV.

Andere Neutronenquellen sind (d, n)- und (p, n)-Reaktionen, die durch künstlich beschleunigte Teilchen ausgelöst werden (Kaskadengenerator, Van-de-Graaff-Generator) und Kernspaltungsprozesse (Kernreaktor).

Nach ihrer Energie werden „schnelle" (energiereiche) und „langsame" (energiearme) Neutronen unterschieden. Die Wechselwirkungen von Neutronen mit Materie sind sehr stark von der Neutronenenergie und der Masse der Atomkerne abhängig. So verlieren z. B. schnelle Neutronen ihre Energie bei Wechselwirkung mit leichten Atomkernen vor allem durch elastische Streuung, während bei Wechselwirkung mit schweren Kernen der unelastischen Streuung größere Bedeutung zukommt.

Bei der elastischen Streuung überträgt das Neutron einen Teil seiner Energie auf den gestoßenen Atomkern. Aus Energie- und Impulserhaltungssatz folgt, daß die übertragene Energie bei Massengleichheit der Stoßpartner am größten ist, daher verlieren schnelle Neutronen in Stoffen aus leichten Elementen rasch ihre kinetische Energie und werden auf thermische Energie abgebremst. Bei der unelastischen Streuung erhält der gestoßene Atomkern einen Teil der kinetischen Energie des Neutrons als Anregungsenergie, und der Energieverlust des Neutrons erhöht sich zusätzlich um die Anregungsenergie des untersten Kernniveaus. Da schwere Kerne im Vergleich zu leichten bereits durch relativ geringe Energien angeregt werden können, findet unelastische Streuung besonders in Medien aus schweren Elementen statt. Durch unelastische Stöße werden die Neutronen auf Energien zwischen der thermischen Energie und der Schwellenenergie für die Anregung der betreffenden Atomkerne abgebremst.

Außer der Streuung unterliegen die Neutronen noch einer anderen Wechselwirkung mit Materie: dem Einfang durch Atomkerne. Dadurch vollziehen sich Kernumwandlungen, die zum Teil mit Emission von γ-Strahlung verbunden sind.

Als atomare Kenngröße für das Auftreten von Streu- bzw. Einfangprozessen wurde der Wirkungsquerschnitt σ eingeführt. Zwischen der Massenzahl des Atomkerns, dem Wirkungsquerschnitt σ und der Neutronenenergie bestehen komplizierte Beziehungen, die größtenteils nur empirisch angegeben werden können.

Für den Nachweis von Neutronen werden Streuprozesse und Kernreaktionen ausgenutzt.

7.1. Messung der Abbremsung schneller Neutronen

7.1.1. Aufgabenstellung

Die Abbremsung der schnellen Neutronen einer Polonium/Beryllium-Quelle in Paraffin ist zu untersuchen, indem

a) die Flußdichte der schnellen Neutronen mit einem Hornyak-Zähler und
b) die Flußdichte der thermischen Neutronen mit einem BF_3-Zählrohr gemessen wird.

7.1.2. Grundlagen

Schnelle Neutronen verlieren ihre Energie durch elastische und unelastische Streuung an Atomkernen. In Medien aus leichten Atomen überwiegt die elastische Streuung bei weitem, da die Schwellenenergien für angeregte Kernzustände leichter Atome sehr hoch sind und die Neutronen bereits bei den ersten unelastischen Streuprozessen den größten Teil ihrer Energie abgeben, so daß sie nur noch elastisch gestreut werden können. Bei der elastischen Streuung hängt der Energieverlust des Neutrons vom Streuwinkel und von der Massenzahl des streuenden Atomkerns ab. Nach den Stoßgesetzen ist die Energieübertragung beim elastischen Stoß am größten bei Massengleichheit der Stoßpartner. Daraus folgt, daß Neutronen bei elastischer Streuung an Wasserstoffkernen im Vergleich zu anderen Atomkernen die größten Energieverluste erleiden. Wasserstoff ist demnach der beste Moderator für schnelle Neutronen, aber Protonen haben einen relativ großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen ($\sigma_{\mathrm{Einf}} = 0{,}33$ barn).

Beim Einfang ereignet sich die Reaktion:

$${}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + \gamma + 2{,}23\ \mathrm{MeV}.$$

Diese Reaktion verläuft exotherm und wird von der Emission einer intensiven γ-Strahlung ($E_\gamma = 2{,}23$ MeV) begleitet. Da die Absorption unerwünscht ist, verwendet man als Bremssubstanzen in Reaktoren usw. vorzugsweise schweres Wasser und Graphit. Substanzen, die gewöhnlichen Wasserstoff enthalten, werden z. B. bei der Abschirmung von Neutronen eingesetzt.

Soll die Abbremsung schneller Neutronen in einer Moderatorsubstanz untersucht werden, so kann entweder die Abnahme der schnellen Neutronen oder die Zunahme der langsamen Neutronen ausgemessen werden. (Zwei verschiedene Detektoren!)

Eine gebräuchliche Methode zur Zählung schneller Neutronen besteht darin, die Rückstoßkerne nachzuweisen, die bei elastischer Streuung von Neutronen an ihnen einen Teil der Neutronenenergie erhalten haben. (Auf diese Weise ist es z. B. möglich, die Energie der schnellen Neutronen zu messen, indem man den Streuwinkel und die Energie der — vorher ruhenden — Kerne bestimmt.) Einige Nachweisgeräte für schnelle Neutronen beruhen auf der Registrierung von Rückstoßprotonen, welche in wasserstoffhaltigen Substanzen beim Durchgang schneller Neutronen ausgelöst werden. Von Hornyak wurde ein Szintillationszähler mit einem Szintillator aus einer Mischung von ZnS und einem wasserstoffhaltigen Kunststoff (z. B. Plexiglas) geschaffen. Schnelle Neutronen erzeugen im Kunststoff Rückstoßprotonen, auf die der ZnS-Szintillator anspricht. Den Hornyak-Zähler kann man an einen Diskriminator oder einen Analysator anschließen, um die Impulse kleiner Höhe, die von γ-Strahlung herrühren, zu unterdrücken.

Zum Nachweis thermischer Neutronen werden meistens Einfangreaktionen benutzt, bei denen geladene Teilchen oder γ-Strahlung auftreten. Im vorliegenden Versuch wird ein BF_3-Zählrohr verwendet. Beim Einfang thermischer Neutronen werden folgende Kernreaktionen im Bor ausgelöst:

$$ {}^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \begin{cases} \rightarrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\alpha + 2{,}78\,\mathrm{MeV} & (7\%) \\ \rightarrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\alpha + 2{,}3\,\mathrm{MeV} \\ \quad \searrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + \gamma + 0{,}48\,\mathrm{MeV}. & (93\%) \end{cases} $$

Das BF_3-Zählrohr spricht auch in geringem Maße auf schnelle Neutronen an. Der Einfluß von Impulsen, die durch γ-Strahlung entstehen, kann durch eine geeignete Diskriminatorspannung ausgeschaltet werden.

7.1.3. Zubehör

1 Neutronenquelle
1 BF_3-Zählrohr
1 Szintillationszähler mit Hornyak-Szintillator
1 Meßplatz mit einstellbarem Verstärker und Diskriminator
Paraffinplatten

7.1.4. Arbeitsanleitung

a) Messung mit dem Hornyak-Zähler

Der Szintillationszähler wird zunächst auf Funktionstüchtigkeit geprüft, und anschließend werden die Parameter für die Messungen ermittelt und eingestellt. Dazu werden im einzelnen folgende Tests durchgeführt:

Eine γ- und eine Po-Be-Quelle bringt man hintereinander dicht an den Hornyak-Szintillator, um zu prüfen, ob der Zähler auf schnelle Neutronen und γ-Strahlung anspricht. Dies wird wiederholt und die Diskriminatorspannung langsam bis zu ihrem maximal einstellbaren Wert erhöht. Es ist diejenige Diskriminatorspannung

abzulesen, die nötig ist, um die durch γ-Strahlung hervorgerufenen Impulse zu unterdrücken.

Es ist zu untersuchen, ob der einstellbare Bereich der Diskriminatorspannung ausreicht, um alle durch schnelle Neutronen hervorgerufenen Impulse zu registrieren, indem die Zählrate bei der höchsten Diskriminatorspannung gemessen wird.

Die Messungen sind für andere Werte der Verstärkung zu wiederholen.

Verstärkung und Diskiiminatorspannung werden so eingestellt, daß das gesamte durch schnelle Neutronen hervorgerufene Impulsspektrum bei der Messung der Zählrate z in Abhängigkeit von der Paraffinschichtdicke x erfaßt wird. Die experimentelle Bestimmung $z = f(x)$ geschieht bei konstantem Abstand Neutronenquelle—Szintillator (warum?). Die gemessene Kurve ist in der Form $z = f(x)$ graphisch darzustellen.

b) Messung mit dem BF_3-Zählrohr

Die gleichen Untersuchungen wie mit dem Hornyak-Zähler wiederholt man mit dem BF_3-Zählrohr, um U_A, U_D und V geeignet einstellen zu können. Die Kurve der Zählraten z für die verschiedenen Paraffinschichtdicken x wird aufgenommen und in ein Diagramm eingetragen.

7.1.5. *Beispiel*

Für die Messungen wurde eine Po-Be-Quelle der Aktivität 1 Ci verwendet. Der Abstand Neutronenquelle—Detektor betrug 20 cm, die Meßdauer 1 min.

a) Messung der Flußdichte schneller Neutronen mit dem Hornyak-Zähler

Die Meßdaten waren $U_A = 1000$ V, $U_D = 20$ V, $V = 62$ db. Die Kurve $z = f(x)$ ist in Abb. 68 aufgezeichnet. Es ergibt sich eine Gerade bei halblogarithmischer Darstellung. Tatsächlich verringert sich die Intensität I_0 eines Bündels

Abb. 68 Flußdichte schneller Neutronen nach Durchdringen von Paraffinschichten verschiedener Dicke

schneller Neutronen beim Durchgang durch eine wasserhaltige Schicht der Dicke x auf die Intensität $I = I_0 e^{-x/\lambda}$. Dabei ist λ die „Relaxationslänge" der betreffenden Substanz für schnelle Neutronen. Sie ergibt sich aus der gemessenen Kurve zu $\lambda = 8{,}95$ cm.

b) Messung der Flußdichte thermischer Neutronen mit dem BF_3-Zählrohr

Die Messung wurde bei $U_A = 2750$ V, $U_D = 20$ V und $V = 62$ db vorgenommen. Die Kurve $z = f(x)$ ist in Abb. 69 dargestellt. Die Intensität der thermischen Neutronen steigt zunächst mit wachsender Paraffinschichtdicke an, erreicht bei $x = 5$ cm ein Maximum und nimmt bei größeren Paraffinschichtdicken exponentiell ab.

Abb. 69
Flußdichte thermischer Neutronen in Abhängigkeit von der Paraffindicke

Die exponentielle Abnahme für dicke Paraffinschichten ergibt sich als Folge der exponentiellen Abnahme der schnellen Neutronen, da die Flußdichte der thermischen Neutronen aus der Flußdichte der schnellen Neutronen folgt. Aus Abb. 69 ergibt sich eine Relaxationslänge von $\lambda = 4{,}62$ cm. Die Relaxationslänge, die man aus der Flußdichte der thermischen Neutronen erhält, ist zu klein, da eine Anzahl thermischer Neutronen, die sich an Protonen angelagert haben (Reaktion $^1_1H(n, \gamma)^2_1H$), für die Zählung verlorengehen.

7.2. Einfang thermischer Neutronen

7.2.1. *Aufgabenstellung*

Es ist die Reaktion $^{113}_{48}Cd(n, \gamma)^{114}_{48}Cd$ in Abhängigkeit von der thermischen Neutronenflußdichte zu untersuchen, indem die entstehende γ-Strahlung mit einem Auslösezählrohr gemessen wird.

7.2.2. *Grundlagen*

Wird ein thermisches Neutron von einem Atomkern eingefangen, so entsteht ein angeregter Zwischenkern, der unter Emission der überschüssigen Energie in einen Kern im Grundzustand übergeht. Im energiereichen Zwischenkern können

sich bei ausreichender Anregung folgende Prozesse abspielen: Anlagerung des eingefangenen thermischen Neutrons, Kernumwandlung unter Teilchenemission, Kernspaltung. Die Art der stattfindenden Kernreaktion wird weitgehend von den Energieverhältnissen bestimmt.

Im vorliegenden Versuch wird die (n, γ)-Reaktion beim Einfang eines thermischen Neutrons durch einen Atomkern des ^{113}Cd untersucht. Wie Abb. 70 zeigt, besitzt $^{113}_{48}$Cd einen hohen Einfangquerschnitt σ_{Einf} für thermische Neutronen. Mit steigender Neutronenenergie sinkt σ_{Einf} sehr rasch und beträgt bei $E_n = 1$ eV nur noch etwa 0,3% des maximalen Einfangquerschnittes. Cadmium wird daher oft als „Sieb“ für Neutronen bezeichnet: Thermische Neutronen werden praktisch vollständig absorbiert, während alle Neutronen mit höheren Energien durchgelassen werden.

Abb. 70
Einfangquerschnitt von $^{113}_{48}$Cd in Abhängigkeit von der Neutronenenergie

Die Absorptionseigenschaft des Cadmiums verwendet man zur Ausmessung von Neutronenfeldern, um die Anteile der thermischen und der epithermischen ($E_n \geq 1$ eV) Neutronen getrennt zu bestimmen. Sondenmaterialien, die besonders hohe Einfangquerschnitte (Resonanzstellen) für epithermische Neutronen besitzen, werden mit bzw. ohne Cadmium-Umhüllung aktiviert. Die Differenz der entstandenen Aktivitäten ist ein Maß für den Anteil der epithermischen Neutronen.

7.2.3. Zubehör

1 Neutronenquelle
Paraffinplatten
Cd-Blech
1 Auslösezählrohr
1 Zählgerät

7.2.4. Arbeitsanleitung

Es empfiehlt sich, für die Messung eine Neutronenquelle mit geringem γ-Strahlungsuntergrund zu benutzen, z. B. eine Po-Be-Quelle, da der zu beobachtende Meßeffekt durch einen hohen Nulleffekt beeinträchtigt wird. Eventuell kann die γ-Strahlung der Neutronenquelle durch Pb-Ziegel abgeschirmt werden. (In welcher Weise beeinflussen die Pb-Ziegel die Flußdichte der schnellen Neutronen?)

Zunächst wird eine Meßanordnung gemäß Abb. 71 aufgebaut. Die Paraffinplatten werden schrittweise hinter den Bleiziegeln eingesetzt, und die γ-Strahlung wird jeweils mit und ohne Cd-Blech vor dem Zählrohr ausgemessen.

Abb. 71
Versuchsanordnung zur Messung der bei der Reaktion ${}^{113}_{48}\mathrm{Cd}(n, \gamma)$ ${}^{114}_{48}\mathrm{Cd}$ entstehenden γ-Strahlung

Der Nulleffekt des Zählrohrs nach Entfernen der Po-Be-Quelle ist zu überprüfen.

Die Kurven der Zählraten mit und ohne Cd-Blech in Abhängigkeit von der Paraffindicke x sind graphisch darzustellen. Die Differenzkurve ist zu zeichnen.

7.2.5. Beispiel

Die Messung wurde mit einer Po-Be-Quelle der Aktivität 15 Ci durchgeführt. Die ermittelten Kurven sind in Abb. 72 graphisch dargestellt.

Die Kurve 2 der Zählraten ohne Cd-Blech enthält die γ-Strahlung, die durch die Untergrundstrahlung der Quelle und durch die Reaktion

$$ {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + \gamma + 2{,}23\ \mathrm{MeV} $$

entsteht. Die vorhandene γ-Strahlung wird durch größere Paraffinschichtdicken unerheblich mehr geschwächt, aber die Anzahl der thermischen Neutronen, die von Protonen eingefangen werden, steigt mit zunehmender Paraffinschichtdicke, so daß insgesamt eine langsam wachsende γ-Zählrate zu verzeichnen ist.

Die mit Cd-Blech aufgenommene Kurve 1 zeigt ein Maximum für Paraffinschichtdicken von etwa 6 cm. Mit wachsenden Paraffinschichtdicken vergrößert sich zunächst der thermische Neutronenstrom (s. Aufgabe 7.1.), so daß die emittierte γ-Strahlungsintensität ansteigt. Bei größeren Paraffinschichtdicken wird der thermische Neutronenstrom geschwächt, es werden weniger thermische Neutronen im Cd absorbiert, die Zählrate nimmt ab. Schließlich überwiegt die Absorption der thermischen Neutronen im Paraffin und der vorhandenen γ-Strahlung im Blei, Paraffin und Cd, so daß sich die Intensität der γ-Strahlung beträchtlich vermindert.

Die Differenzkurve 3 repräsentiert den thermischen Neutronenstrom, der aus dem Paraffin austritt und vom Cd-Blech unter Emission von γ-Strahlung ab-

sorbiert wird. Es ergibt sich ein Maximum bei etwa 6 cm Paraffin, d.h., bei dieser Schichtdicke entsteht im Paraffin ein maximaler Strom thermischer Neutronen.

Abb. 72 Intensität der γ-Strahlung in Abhängigkeit von der Paraffinschichtdicke
Die Differenzkurve wurde aus den Zählraten der Wertetabelle erhalten

7.3. Bestimmung der Neutronenalbedo

7.3.1. Aufgabenstellung

Es ist die Neutronenalbedo für Wasser zu ermitteln.

7.3.2. Grundlagen

Beim Übergang von Neutronen aus einem Stoff in einen anderen tritt an der Grenzfläche der beiden Medien eine Reflexion auf. Das Verhältnis der Neutronenflußdichte, der an der Trennfläche der beiden Stoffe reflektiert wird, zur einfallenden Neutronenflußdichte bezeichnet man als Rückstreukoeffizienten oder Albedo. (Bei dieser Definition der Albedo wird vorausgesetzt, daß in dem reflektierenden Material keine Neutronenquellen existieren.)

Die Albedo hängt vom Absorptionsquerschnitt des Streumaterials für Neutronen ab. Besitzen die Atomkerne der reflektierenden Substanz einen großen Absorptionsquerschnitt für Neutronen, so ist die Albedo klein.

Im Innern einer (unendlich) dicken Materieschicht tritt diffuse Streuung von Neutronen auf, wobei für die Rückwärtsstreuung wiederum die Größe der Albedo maßgebend ist. Betrachtet man eine unendlich dünne ebene Fläche innerhalb einer solchen Materieschicht (z. B. in einem Moderatorblock), so kann man die mittlere Anzahl der Durchgänge eines Neutrons durch diese Fläche berechnen, wenn die Albedo β bekannt ist. Falls N Neutronen die Fläche in einer Richtung durchquert haben, so werden βN Neutronen reflektiert und passieren die Fläche in entgegengesetzter Richtung. Von diesen werden $\beta^2 N$ Neutronen abermals reflektiert usw. Die Zahl der Neutronen, die tatsächlich die betrachtete Fläche durchdringen, ist daher

$$N + \beta N + \beta^2 N + \cdots = N\left(\frac{1}{1-\beta}\right). \tag{7.1}$$

Da jedoch nur N Neutronen vorhanden sind, durchqueren diese offenbar im Mittel mehrfach (m mal) die Fläche, so daß gilt

$$mN = N\left(\frac{1}{1-\beta}\right). \tag{7.2}$$

Die mittlere Zahl m der Durchgänge eines Neutrons durch die betrachtete Fläche im Innern eines Streukörpers ist demnach

$$m = \frac{1}{1-\beta}. \tag{7.3}$$

m wächst mit größer werdender Albedo β. Eine Möglichkeit zur experimentellen Ermittlung von m bzw. β besteht darin, eine Sonde in das Streumedium zu bringen und die Neutronenflußdichte unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen. So kann man z. B. thermische Neutronenfelder ausmessen, indem man Sondenmaterialien verwendet, die durch thermische Neutronen aktiviert werden, d. h. einen großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen besitzen. Der Einfluß der reflektierten thermischen Neutronen kann eliminiert werden, indem die Sonde während der Aktivierung einseitig mit einem starken Absorber für thermische Neutronen bedeckt wird. Aus der Differenz der Aktivierungen mit und ohne Absorber für thermische Neutronen kann die Albedo berechnet werden.

Eine (unendlich) dünne thermische Sonde der Fläche F wird in das Medium gebracht, dessen Albedo zu bestimmen ist. Da die Sonde sehr dünn ist, kann angenommen werden, daß die Neutronendichte an den beiden Oberflächen den gleichen Wert besitzt. In die Sonde tritt eine Anzahl von Neutronen ein, die der Gesamtoberfläche $2F$ proportional ist. Der Bruchteil μ dieser Neutronen aktiviert die Sondensubstanz (μ-Aktivierungskoeffizient), so daß nur $2F\,k(1-\mu)$ Neutronen die beiden Oberflächen erreichen (k ist ein Faktor, der die Neutronendichte berücksichtigt). Davon werden $2F\,k(1-\mu)\beta$ Neutronen reflektiert und können zur Aktivierung beitragen. $2F\,k(1-\mu)^2\beta$ Neutronen bleiben nach erneutem Durchgang durch die Sonde übrig, von ihnen werden $2F\,k(1-\mu)^2\beta^2$ Neutronen

reflektiert usw. Die Gesamtaktivität A_1 der Sonde, die gemessen wird, beträgt dann

$$\begin{aligned} A_1 &= 2Fk\mu + 2Fk(1-\mu)\beta\mu + 2Fk(1-\mu)^2\beta^2\mu + \cdots \\ &= 2Fk\mu(1 + (1-\mu)\beta + (1-\mu)^2\beta^2 + \cdots) \\ &= \frac{2Fk\mu}{1-(1-\mu)\beta}. \end{aligned} \tag{7.4}$$

Unter der Voraussetzung, daß der Neutronenstrom beim Durchgang durch die dünne Fläche nicht geschwächt wird, kann die Aktivität A des Indikators durch

$$A = \mu k = n\sigma x k \tag{7.5}$$

angegeben werden, wobei n die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit, σ der Aktivierungsquerschnitt, x die Dicke des Indikators und k die Neutronendichte ist.

μ kann wegen $\mu \ll 1$ im Nenner vernachlässigt werden, so daß näherungsweise gilt

$$A_1 \approx \frac{2Fk\mu}{1-\beta}. \tag{7.6}$$

Bedeckt man die Sonde einseitig mit einem starken Neutronenabsorber, z. B. mit Cadmium, so kann der Eintritt der thermischen Neutronen nur von der offenen Seite her erfolgen. Außerdem durchqueren die thermischen Neutronen die Sonde nur einmal, da die Albedo für Cadmium Null ist. Somit ergibt sich für eine solche Anordnung

$$A_2 = Fk\mu. \tag{7.7}$$

Einsetzen von A_2 in die Formel (7.6) und Auflösen nach β ergibt die Albedo

$$\beta = 1 - \frac{2A_2}{A_1}. \tag{7.8}$$

Da Sonden für thermische Neutronen auch in geringem Maße durch Einfang schneller Neutronen aktiviert werden, wird die Sonde einmal vollständig mit Cadmium abgedeckt und die hierbei entstehende Aktivierung durch Differenzbildung berücksichtigt, so daß A_1 und A_2 tatsächlich nur die durch thermische Neutronen hervorgerufene Aktivierung beinhalten.

Sondensubstanzen für thermische Neutronen sind Silber, Rhodium, Indium, Dysprosium, Mangan, Gold, Jod u. a.

7.3.3. *Zubehör*

1 Wasserbehälter mit Vorrichtung zum Anbringen einer Neutronenquelle und einer Sonde
Cadmiumbleche
Silbersonden
1 Glockenzählrohr
1 Zählgerät

7.3.4. *Arbeitsanleitung*

Es ist die Albedo von Wasser zu bestimmen, indem einige dünne Silbersonden unter verschiedenen experimentellen Bedingungen aktiviert werden:

a) Sonde beidseitig mit Cadmium bedeckt — A_0

b) Sonde einseitig zur Neutronenquelle hin mit Cadmium bedeckt — A_{2v}'

c) Sonde einseitig von der Neutronenquelle weg mit Cadmium bedeckt — A_{2H}'

d) Sonde beidseitig offen — A_1'.

Danach ergeben sich A_1 und A_2 zu

$$A_1 = A_1' - A_0$$

$$A_2 = \frac{A_{2H}' + A_{2v}'}{2} - A_0 .$$

A_2 wird gemittelt, da die Silbersonde bei den Bestrahlungen *b)* und *c)* unterschiedlich aktiviert wird (warum?).

Die Bestrahlungszeit beträgt 3 min, danach wartet man 20 s und mißt anschließend die Impulszahl 2 min lang. Die bei der Aktivierung erzeugten Silberisotope ^{108}Ag und ^{110}Ag haben Halbwertszeiten von $t_{1/2} = 2{,}3$ min bzw. $t_{1/2} = 24{,}2$ s.

Es ist zu beachten, daß die Sonden vor jeder neuen Bestrahlung nicht mehr aktiv sein dürfen. Für $t = 15$ min und $t_{1/2} = 2{,}3$ min beträgt die Restaktivität $A = 0{,}011\, A_0$, d.h., es sind noch etwa $1{,}1\%$ der Anfangsaktivität des ^{108}Ag vorhanden. Die durch ^{110}Ag hervorgerufene Aktivität kann nach einer Wartezeit von $t = 15$ min vernachlässigt werden.

Die Ausmessung der β-Aktivität des radioaktiven Silbers erfolgt mit einem Glockenzählrohr. Bei allen Messungen ist die gleiche Geometrie zu verwenden, die Sonden sind vor Beginn der Messung abzutrocknen (Selbstabsorption!).

Der Nulleffekt ist zwischen den Messungen mehrfach zu überprüfen.

7.3.5. *Beispiel*

Es wurden vier Silbersonden mit einer Fläche $F = 3{,}14$ cm^2 und der Dicke $x = 0{,}02$ cm in der unter Punkt 7.3.4. angegebenen Weise aktiviert und ausgemessen. Als Neutronenquelle wurde 1 Ci Po-Be verwendet. Der Abstand Neutronenquelle—Silbersonde betrug 20 cm. Die für die einzelnen Sonden gefundenen Werte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Die Albedo für Wasser ergibt sich als arithmetischer Mittelwert aus den berechneten Größen zu $\beta = 0{,}53$.

Tabelle 8: Meßergebnisse

Sonde Nr.	A_0 min^{-1}	A_{2v}' min^{-1}	A_{2H}' min^{-1}	A_1' min^{-1}	β
1	140	281	340	849	0,52
2	128	314	376	889	0,53
3	127	266	377	967	0,54
4	132	270	379	936	0,52

Literatur

[1] Wirtz, K., und K. H. Beckurts: Elementare Neutronenphysik. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1958.
[2] Wlassow, N. A.: Neutronen. Berlin 1959.
[3] Grimsehl, E.: Lehrbuch der Physik, Band IV. Leipzig 1959.
[4] Hornyak, W. F.: Rev. sci. Instruments **23** (1952) 264.

8. GRUPPE
AKTIVITÄTSMESSUNGEN

Einführung [1]—[5]

Man kann zur Bestimmung der Aktivität von radioaktiven Präparaten Relativ- und Absolutmethoden anwenden. Absolute Aktivitätsbestimmungen sind genauer als die relativen Methoden. Sie erfordern jedoch in den meisten Fällen eine weitaus kompliziertere Meßmethodik und eine umfangreichere Korrektion der Meßwerte.

Zur Anwendung gelangen Ionisationsmethoden, Zählmethoden und kalorimetrische Methoden. Zur Ausmessung stärkerer Präparate eignen sich Ionisations- und kalorimetrische Methoden, zur Aktivitätsbestimmung schwächerer Präparate Zählmethoden. Bei den Zählmethoden unterscheidet man die Bestimmung durch direkte Zählung von Teilchen und die Methode der Messung der transportierten Gesamtladung.

In dieser Aufgabengruppe sollen die Zählmethoden durch direkte Zählung behandelt werden:

Die experimentell einfachste Meßmethode, jedoch die ungenaueste (10% Fehler) ist die Methode der absoluten Aktivitätsbestimmung durch Messung mit einer Glockenzählrohranordnung mit definierter Geometrie.

Verhältnismäßig einfach gestaltet sich auch die absolute Aktivitätsbestimmung nach der Koinzidenzmethode. Sie ist allerdings nur auf ganz bestimmte Radionuklide anwendbar.

Eine genauere, wenn auch aufwendigere Methode ist die absolute Aktivitätsbestimmung mit dem $4\,\pi$-Zählrohr.

Relative Aktivitätsbestimmungen werden den Absolutmessungen oft vorgezogen, weil sie im allgemeinen leichter durchführbar sind. Sie können in Fällen angewendet werden, wo es z. B. nur auf einen Aktivitätsvergleich ankommt. Sie können aber auch zu genauen Aktivitätsaussagen führen, wenn als Vergleichsquelle eine absolut geeichte Strahlungsquelle vorliegt. Sind die zu vergleichenden Präparate verhältnismäßig schwach, so empfiehlt es sich, bei β-Strahlern die Vergleichsmessungen mit einem Glockenzählrohr durchzuführen, das sich in einer Anordnung mit gut definierten geometrischen Verhältnissen befindet. Liegen

stärkere Präparate vor, so wird man zur Messung eine Ionisationskammer verwenden. Die relative β-Strahlungsmessung gestattet die Bestimmung der absoluten Aktivität eines Präparates A_x durch Vergleich mit einem Präparat bekannter Aktivität A (Standard!), indem das Verhältnis A_x/A ermittelt wird.

Zerfallen in einem radioaktiven Präparat A Atome in der Zeiteinheit und werden dabei A Teilchen ausgestrahlt, so zählt man in einer einfachen Zählanordnung nur z Teilchen ($z < A$). Nur ein sehr geringer Teil der vom Präparat emittierten Teilchen gelangt in das Zählrohr und löst Zählimpulse aus. Das Verhältnis

$$\frac{z}{A} = \eta \tag{8.1}$$

wird der absolute Wirkungsgrad der Zählanordnung genannt.

Der absolute Wirkungsgrad wird durch eine Anzahl apparativer Bedingungen bestimmt:

Zur direkten Bestimmung der Aktivität A eines Präparates müßte eine große Anzahl von Messungen (Bestimmung der einzelnen Korrektionsfaktoren) durchgeführt werden (s. Aufgabe 8.1.). Es gilt

$$z = A\eta = A\,G f_A f_R f_U f_S f_\tau f_{\text{eff}}\,\nu . \tag{8.2}$$

Hierin ist G der Geometriefaktor, der als das Verhältnis der im Raumwinkel Ω einfallenden Strahlungsteilchen zur Gesamtstrahlung (Raumwinkel 4π) definiert ist:

$$G = \frac{\Omega}{4\pi} . \tag{8.3}$$

Für ein Glockenzählrohr ergibt sich bei Verwendung einer punktförmigen Quelle im Abstand a von einem Zählrohrfenster mit dem Durchmesser $2r$ (s. Abb. 43)

$$G = \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{2\pi(1-\cos\varphi)}{4\pi} = \frac{1}{2}(1-\cos\varphi) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2+r^2}}\right) . \tag{8.4}$$

Liegt keine punktförmige, sondern eine flächenhafte Strahlungsquelle vor, so werden die Berechnungen für den Geometriefaktor kompliziert. Nach BLACHMANN [1] erhält man dann folgende Formel für G:

$$\begin{aligned} G = 0{,}5\Bigg[1 &- \frac{1}{(1+\beta)^{1/2}} - \frac{3}{8}\frac{\beta\gamma}{(1+\beta)^{5/2}} - \gamma^2\left(-\frac{5}{16}\frac{\beta}{(1+\beta)^{7/2}} + \frac{35}{64}\frac{\beta^2}{(1+\beta)^{9/2}}\right) \\ &- \gamma^3\left(\frac{35}{128}\frac{\beta}{(1+\beta)^{9/2}} - \frac{315}{256}\frac{\beta^2}{(1+\beta)^{11/2}} + \frac{1155}{1024}\frac{\beta^3}{(1+\beta)^{13/2}}\right)\Bigg] \end{aligned} \tag{8.5}$$

mit

$$\beta = \frac{r^2}{a^2}, \quad \gamma = \frac{c^2}{a^2} .$$

a = Abstand der Strahlungsquelle vom Zählrohrfenster;
$2r$ = Durchmesser des Zählrohrfensters;
$2c$ = Durchmesser des Präparates.

Für einen Szintillationszähler ergeben sich die gleichen Formeln (8.4) und (8.5), wenn a der Abstand der Quelle vom Szintillator, $2r$ der Durchmesser des Szintillators ist.

Für ein zylinderförmiges Geiger-Müller-Zählrohr ist die Berechnung des Geometriefaktors noch komplizierter. NORLING [1] gibt bei einer punktförmigen Quelle für G folgenden Wert an:

$$G = \frac{1}{\pi} \arctan \frac{e\,r}{\sqrt{(a^2 - r^2)(b^2 - r^2)}} + \frac{2er^2}{b^3}\left[\arccos \frac{r}{a} - \frac{r}{a}\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}\left(1 - \frac{3r^2}{2b^2}\right) + \frac{a\,r}{b^2}\left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{3/2}\right], \tag{8.6}$$

es bedeuten:

r = Radius des Zylinderzählrohrs;
e = $l/2$; l = effektive Länge des Zählrohrs;
a = Abstand des Präparats von der Zählrohrmittelachse;
$b^2 = e^2 + a^2$.

Die anderen Faktoren in Formel (8.2) haben folgende Bedeutung:

f_A = Absorptionsfaktor, der die Absorption der Strahlung in Luft und im Zählrohrfenster berücksichtigt (s. Aufgabe 5.1.);
f_R = Rückstreufaktor (s. Aufgabe 5.4.);
f_S = Faktor, der die Selbstabsorption in der Strahlungsquelle berücksichtigt (s. Aufgabe 5.3.);
f_τ = Auflösungsfaktor (s. Aufgabe 1.6.);
f_U = Faktor, der die Einstreuung aus der Umgebung korrigiert;
f_{eff} = Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors (s. Aufgabe 1.6. und 2.3.);
ν = Zahl der pro Zerfall entstehenden Teilchen oder Quanten.

Wegen der großen Zahl der Korrektionsfaktoren würde die Ermittlung von η sehr viel Zeit in Anspruch nehmen und zu einem großen Fehler der Ergebnisse führen; außerdem lassen sich einige Korrektionsfaktoren nur sehr schwer genau bestimmen.

Gelingt es bei der zu bestimmenden Strahlungsquelle, alle apparativen Bedingungen genau wie bei der bekannten Standardquelle einzurichten, so daß die Korrektionsfaktoren gleich groß sind, dann folgt unmittelbar, daß sich die Zählraten (z = Zählrate der bekannten Strahlungsquelle, z_x = Zählrate der unbekannten Strahlungsquelle) wie die entsprechenden Aktivitäten A und A_x verhalten, d. h.,

$$\frac{z_x}{z} = \frac{A_x}{A} \quad \text{oder} \quad A_x = \frac{z_x}{z} A. \tag{8.7}$$

Alle apparativen Bedingungen lassen sich natürlich in der Praxis nicht angleichen. Man versucht auf jeden Fall, mit möglichst wenig Korrektionen auszukommen.

In der vorliegenden Aufgabengruppe sind in Aufgabe 8.4. Beispiele für Vergleiche von Strahlungsquellen aufgeführt.

Bei allen Messungen muß beachtet werden, ob Totzeitkorrektionen erforderlich sind oder nicht. In jedem Einzelfall ist zu prüfen, welche Korrektionen noch notwendig werden.

8.1. Absolute Aktivitätsbestimmung mit definierter Geometrie

8.1.1. Aufgabenstellung

Die Aktivität einer punktförmigen β-Strahlungsquelle ist nach der Methode der definierten Geometrie mit einem Glockenzählrohr absolut zu bestimmen.

8.1.2. Grundlagen

Mit einem Glockenzählrohr, das ein möglichst dünnes und großes Strahlungseintrittfenster besitzt, kann bei genauer Berücksichtigung aller Zählverluste die Aktivität eines Präparates absolut bestimmt werden.

Der absolute Wirkungsgrad einer Zählung η ist durch die Versuchsanordnung bedingt und durch die Beziehung (8.1) definiert. Die absolute Aktivität ergibt sich nach Anbringen der einzelnen Korrektionen aus Gleichung (8.2). Die Bestimmung des Geometriefaktors erfolgt nach Beziehung (8.4) (s. auch die Aufgaben 1.6. und 2.3.); sie birgt die größten Fehlerquellen in sich, weil die Formel nur für eine punktförmige Strahlungsquelle genau stimmt.

Die Anwendung der Formel nach Blachmann ist noch ungünstiger. Sie gilt zwar für eine flächenhafte Strahlungsquelle, ist jedoch eine Näherungsformel, deren Anwendung genaue Kenntnis der Ausdehnung der Quelle erfordert und Homogenität voraussetzt. Außerdem ist die Empfindlichkeit des Zählers am Rand des Einstrahlungsfensters anders als in der Mitte des Fensters; auch ist die Ausdehnung des empfindlichen Zählvolumens im Glockenzählrohr nicht genau bekannt.

Am besten läßt sich ein punktförmiges Präparat dadurch verwirklichen, daß man das Präparat auf einen Plexiglaskonus aufträgt. Die Spitze stellt dann das punktförmige Präparat dar.

Zur genauen Definition des Raumwinkels wird eine Aluminiumblende vor das Zählrohr gesetzt, deren Öffnung wesentlich kleiner als das Zählrohrfenster ist. Die Ansprechwahrscheinlichkeit darf für die Glockenzählrohre mit normaler Zählgasfüllung für größere β-Energien ($>$ 0,7 MeV) mit 100% angenommen werden.

Auch der Faktor f_U kann gleich 1 gesetzt werden, wenn das innere Zählrohrgehäuse aus einem Material (z. B. Kunststoff) besteht, in welchem die Streuung der β-Strahlung zu vernachlässigen ist. Die Selbstabsorption muß vernachlässigbar klein sein. Es werden entweder sehr dünne Präparate verwendet oder Selbstabsorptionskorrektionen berechnet (s. Aufgabe 5.3.).

Die Korrektionsfaktoren f_A, f_R und f_τ werden, wie in den Aufgaben 5.1., 5.4. und 1.6. beschrieben, bestimmt.

Ist nach Anbringen aller Korrektionsfaktoren nach der Formel (8.2) die Größe A ermittelt, so ist noch auf Grund des bekannten Zerfallsschemas zu prüfen, ob A vollkommen identisch mit der absoluten Aktivität, d. h. mit der Anzahl der Atomzerfälle ist. Liegt z. B. ein Radionuklid vor, bei welchem außer der Emission von β-Teilchen noch K-Einfang auftreten kann (z. B. beim ^{204}Tl erfolgt die Emission von β-Teilchen mit 98% Wahrscheinlichkeit, K-Einfang mit 2%), so muß die gemessene Zählrate z und somit A um den Prozentsatz erhöht werden, mit welchem K-Einfang auftritt.

8.1.3. *Zubehör*

1 Zählrohrmeßanordnung mit Glockenzählrohr im Gehäuse mit Bleischutz mit gut definierter Geometrie
1 Zählrohrblende
1 Satz Aluminiumabsorber
1 punktförmige β-Strahlungsquelle (am besten auf Plexiglaskonus)

8.1.4. *Arbeitsanleitung*

Zunächst werden Zählrohrplateau und Arbeitsspannung bestimmt. Im Arbeitspunkt wird die Zählrate für das Präparat ermittelt ($z = z_p - z_0$). An z werden die beschriebenen Korrektionen vorgenommen. Zur Bestimmung von f_A ist ein Diagramm

$$\log z = f(d)$$

aufzunehmen (d = Flächenmasse in mg/cm^2 von Aluminiumabsorber + Zählrohrfenster + Luft). Durch Verlängerung der Geraden gewinnt man den wahren Wert z für $d = 0$ (s. Aufgabe 5.1.).

Für die Rückstreuung am Plexiglas (f_R) wird der Wert benutzt, der in Aufgabe 5.4. bestimmt wurde.

Man berechne die absolute Aktivität des Präparates und diskutiere die auftretenden Fehler.

8.1.5. *Beispiel*

Zur Ausmessung gelangte ein ^{204}Tl-Präparat, das auf einen Plexiglaskonus aufgebracht war und sich im Abstand $a = 5{,}5$ cm von der Zählrohrblende (Blendenöffnung $2r = 2{,}0$ cm) befand.

Der Geometriefaktor G wurde nach Formel (8.4) zu 0,00805 berechnet. Der Korrektionsfaktor f_A wurde, wie in Aufgabe 5.1., aus Absorptionsmessungen mit Al-Folien ermittelt.

Aus Abb. 73 entnimmt man für $d = 0$ den wahren Wert $z = 1800$ Imp/min und für $d = d_L + d_F = 10$ mg/cm^2 den Wert $z = 1370$ Imp/min. Der Korrektionsfaktor nimmt somit den Wert $f_A = 1370/1800 = 0{,}762$ an. Die gemessene

Abb. 73
Absorptionskurve für ^{204}Tl-β-Strahlung (gemessen mit Aluminium)

Zählrate betrug $z = 1372$ Imp/min $= 22{,}86$ Imp/s. Die Messung von z erfolgte ohne Totzeitstufe, es wurde daher die Totzeit des Zählrohrs nach STEVER, Aufgabe 1.6., bestimmt ($\tau = 150\ \mu$s) und der Korrektionsfaktor $f_\tau = 1 - z\tau$ berechnet:

$$f_\tau = 0{,}99657\,.$$

Die Korrektionsfaktoren f_{eff}, f_U und f_S wurden 1 gesetzt. Der Rückstreukorrektionsfaktor ist von Aufgabe 5.4. bekannt, $f_R^S = 1{,}06$. Somit läßt sich A berechnen:

$$A = \frac{22{,}86}{0{,}00805 \cdot 0{,}762 \cdot 1{,}06 \cdot 0{,}9966} = 3530 \text{ Imp/s}$$

$$= 0{,}0954\ \mu\text{Ci}\,.$$

Die berechnete Aktivität ist noch zu erhöhen, da im ^{204}Tl 2% aller Atomzerfälle mit K-Einfang vor sich gehen:

$$A_{\text{korr}} = 0{,}0954 \cdot (100/98) = 0{,}0976\ \mu\text{Ci}\,.$$

Fehlerbetrachtungen ergaben

$$\frac{\Delta A}{A} \approx \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta f_A}{f_A} + \frac{\Delta f_R}{f_R} \approx \pm 4\% \pm 2{,}5\% \pm 1\% \approx \pm 8\%\,.$$

Somit ist

$$A_{\text{korr}} = (0{,}098 \pm 0{,}008)\ \mu\text{Ci}\,.$$

8.2. Absolute Aktivitätsbestimmung nach der Koinzidenzmethode

8.2.1. Aufgabenstellung

Die absolute Aktivität einer ^{60}Co-Strahlungsquelle ist nach der β-γ-Koinzidenzmethode zu bestimmen.

8.2.2. Grundlagen

Die Methode der absoluten Aktivitätsbestimmung nach der Koinzidenzmethode ist experimentell verhältnismäßig einfach, erfordert jedoch eine umfangreiche Meßarbeit. Unter Koinzidenz versteht man allgemein das gleichzeitige Auftreten z. B. von Impulsen in verschiedenen Zählrohren. Sollen β-γ-Koinzidenzen einer Strahlungsquelle registriert werden, so werden die β-Teilchen und γ-Quanten gezählt, die gleichzeitig in einem β-Zählrohr bzw. einem γ-Zählrohr einen Impuls auslösen.

Die Aktivitätsbestimmung nach der Koinzidenzmethode ist auf solche Radionuklide beschränkt, die gleichzeitig zwei oder mehrere Teilchen bzw. Quanten emittieren, wobei das Zerfallsschema komplex sein kann.

Abb. 74
Prinzipschaltbild für eine Koinzidenzmeßanordnung

Das Meßprinzip der Koinzidenzmethode ist einfach. Mit einer in Abb. 74 dargestellten Zählanordnung kann die Aktivität einer Strahlungsquelle bestimmt werden, die gleichzeitig ein β-Teilchen und ein γ-Quant emittiert. Mit einem Zählgerät soll nur die Zählrate der β-Teilchen z_β, mit einem anderen Zählgerät nur die Zählrate der γ-Quanten z_γ registriert werden. Parallel zu den Eingängen der Zählgeräte werden die Zählrohrimpulse einem Koinzidenzverstärker zugeführt. Am Ausgang des Koinzidenzverstärkers entsteht nur dann ein Signal, wenn gleichzeitig von beiden Zählrohren ein Impuls ausgeht. Die Zählrate der Koinzidenzen $z_{\beta\gamma}$ wird mit einem dritten Zählgerät gemessen.

Wegen des verschiedenen absoluten Wirkungsgrades der β- und γ-Messung wird nicht bei jedem Kernzerfall, der zur β- und γ-Emission führt, auch eine β-γ-Koinzidenz gezählt. Man zählt die β-Strahlung mit einem Glockenzählrohr und erhält für die Zählrate

$$z_\beta = \eta_\beta A, \tag{8.8}$$

wenn η_β der absolute Wirkungsgrad der Messung ist.

Die γ-Strahlung wird mit einem γ-Zählrohr gezählt. Ist η_γ der absolute Wirkungsgrad der γ-Messung, so gilt

$$z_\gamma = \eta_\gamma A. \tag{8.9}$$

Für die Zählrate der β-γ-Koinzidenzen gilt dann

$$z_{\beta\gamma} = \eta_\beta \, \eta_\gamma A. \tag{8.10}$$

Aus den drei Gleichungen ergibt sich für die Aktivität

$$A = \frac{z_\beta z_\gamma}{z_{\beta\gamma}}. \tag{8.11}$$

Bei dieser Methode müssen das Zerfallsschema des Radionuklids, der Nulleffekt, die statistischen Koinzidenzen und die Tatsache, daß keine reinen β- oder γ-Zählraten gemessen werden, beachtet werden.

Durch das Auflösungsvermögen der Koinzidenzanordnung wird eine obere Grenze der meßbaren Aktivität festgelegt; es gilt

$$A < \frac{\tau}{2},$$

wenn τ die Auflösungszeit der Koinzidenzanordnung bedeutet. Bei $A = \tau/2$ ist die Zahl der zufälligen Koinzidenzen (statistische Koinzidenzen) gleich der Zahl der echten Koinzidenzen, so daß bei Überschreiten dieses Wertes die Messungen sehr ungenau werden.

Leider ist die Koinzidenzmethode nur für einige Radionuklide (z. B. für ^{60}Co) exakt anwendbar.

8.2.3. *Zubehör*

1 β-γ-Koinzidenzzählanordnung
1 Koinzidenzmeßgerät
2 Aluminiumabsorber ($d = 80$ mg/cm^2)
1 ^{60}Co-Strahlungsquelle

8.2.4. *Arbeitsanleitung*

Beim Versuchsaufbau ist darauf zu achten, daß die zu untersuchende Strahlungsquelle möglichst nahe am γ-Zählrohr angebracht wird, damit die β- und γ-Zählraten wegen der geringen Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohrs auf γ-Strahlung sich nicht zu stark unterscheiden. Außerdem wird zwischen Strahlungsquelle und γ-Zählrohr ein Al-Absorber ($d = 80$ mg/cm^2) gebracht, damit alle β-Teilchen, die in Richtung γ-Zählrohr fliegen, absorbiert werden.

Die zur Berechnung der absoluten Aktivität zu ermittelnden Zählraten z_β, z_γ und $z_{\beta\gamma}$ werden nach folgendem Verfahren gemessen und berechnet:

Bestimmung von z_β: Im β-Zählrohr wird die Zählrate $z_\beta + z_\gamma^* + z_0$ gemessen. Dann wird zwischen die Strahlungsquelle und das β-Zählrohr ein Al-Absorber geschoben, der alle in Richtung β-Zählrohr fliegenden β-Teilchen absorbiert, und $z_\gamma^* + z_0$ gemessen. Die Differenz beider Zählraten ergibt z_β.

Bestimmung von z_γ: Im γ-Zählrohr wird die Zählrate $z_\gamma + z_0$ gemessen. Anschließend wird der Nulleffekt z_0 bestimmt. Die Differenz beider Zählraten ergibt z_γ.

Bestimmung von $z_{\beta\gamma}$: Sind β- und γ-Zählrohr in der Koinzidenzzählanordnung an das Koinzidenzmeßgerät angeschlossen, so registriert das Zählwerk der Meß-

anordnung dann einen Impuls, wenn gleichzeitig in beiden Zählrohren je ein Impuls ausgelöst wird. Die Koinzidenzzählrate setzt sich aus echten, zufälligen und Nulleffektskoinzidenzen zusammen. Nulleffektskoinzidenzen (z_{00}) ergeben sich dadurch, daß auch kosmische Strahlung und Umgebungsstrahlung in der Zählanordnung Impulse auslösen. Rein zufällig, bedingt durch das Auflösungsvermögen des Koinzidenzverstärkers, entstehen zufällige Koinzidenzen (z_z). Die Zählrate der zufälligen Koinzidenzen z_z läßt sich nach der Formel

$$z_z = 2\tau z_1 z_2 \tag{8.12}$$

berechnen, wobei z_1 und z_2 die in den jeweiligen Zählrohren entstandenen Zählraten sind und τ die Auflösungszeit des Koinzidenzverstärkers ist.

Echte Koinzidenzen rühren von Teilchen oder Quanten her, die bei einem Zerfallsakt ausgelöst werden. Da das β-Zählrohr auch einige γ-Quanten registriert, besteht die Zählrate echter Koinzidenzen nicht nur aus β-γ-Koinzidenzen ($z_{\beta\gamma}$), sondern auch aus γ-γ-Koinzidenzen ($z_{\gamma\gamma}$).

Um die Koinzidenzzählrate $z_{\beta\gamma}$ ermitteln zu können, müssen folgende Messungen durchgeführt werden:

a) Koinzidenzzählrate ohne Absorber zwischen Strahlungsquelle und β-Zählrohr $z_{\beta\gamma} + z_{\gamma\gamma} + z_{00} + z_{z1}$ und

b) Koinzidenzzählrate mit Absorber zwischen Strahlungsquelle und β-Zählrohr $z_{\gamma\gamma} + z_{00} + z_{z2}$.

Die Differenz zwischen den Messungen *a)* und *b)* ergibt

$$z_{\beta\gamma} + z_{z1} - z_{z2}.$$

Die Zählraten der zufälligen Koinzidenzen werden nach Formel (8.12) berechnet.

Einfluß der Auflösungszeit: Sind Korrektionen wegen der begrenzten Auflösungszeit der Zählrohre erforderlich, so werden nicht nur die Zählraten der Zählrohre selbst, sondern auch die bei diesen Zählraten gemessene Koinzidenzzählrate mit dem Auflösungszeitfaktor korrigiert. Der Auflösungszeitfaktor für die Koinzidenzzählrate ist das Produkt aus den Auflösungszeitfaktoren für die Zählraten der Zählrohre.

Berechnung der Aktivität: Sind z_β, z_γ und $z_{\beta\gamma}$ ermittelt, so kann aus der Formel (8.11) die Aktivität berechnet werden. Mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ist eine Abschätzung des Meßfehlers vorzunehmen.

8.2.5. Beispiel

Zur Ausmessung gelangte eine ^{60}Co-Strahlungsquelle. Die Messungen wurden mit einer Koinzidenzanordnung, wie in Abb. 74 gezeigt, durchgeführt.

Das γ-Zählrohr hatte eine Auflösungszeit $\tau_\gamma = 75$ µs, das β-Zählrohr eine Auflösungszeit von $\tau_\beta = 150$ µs und die Auflösungszeit der Koinzidenzstufe betrug 0,6 µs.

Alle Messungen wurden mit einem vor das γ-Zählrohr geschobenen Al-Absorber der Flächenmasse $d = 80$ mg/cm^2 durchgeführt, um die β-Teilchen zu absorbieren.

Zur Bestimmung von z_β wurden folgende Messungen und Rechnungen durchgeführt:

$$(N_\beta + N_\gamma^* + N_0) = 379195 \quad \text{in 90 min Meßzeit;}$$
$$(N_\gamma^* + N_0) = 39179 \quad \text{in 120 min Meßzeit;}$$
$$z_\beta + z_\gamma^* + z_0 = (4213 \pm 7)\ \text{min}^{-1};$$
$$z_\gamma^* + z_0 = (326 \pm 2)\ \text{min}^{-1};$$
$$f_{\tau\beta} = 1 - 4213 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-6} = 1 - 0{,}011 = 0{,}989;$$
$$z_\beta = \frac{4213}{0{,}989} - 326 = (4260 - 326)\ \text{min}^{-1} = 3934\ \text{min}^{-1}$$
$$z_\beta = (3934 \pm 8)\ \text{min}^{-1}.$$

Zur Bestimmung von z_γ wurden folgende Messungen und Rechnungen durchgeführt:

$$(N_\gamma + N_0) = 373417 \quad \text{in 90 min Meßzeit;}$$
$$N_0 = 670 \quad \text{in 32 min Meßzeit;}$$
$$z_\gamma + z_0 = (4149 \pm 7)\ \text{min}^{-1};$$
$$z_0 = (21 \pm 1)\ \text{min}^{-1};$$
$$f_{\tau\gamma} = 1 - 4149 \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-6} = 1 - 0{,}005 = 0{,}995;$$
$$z_\gamma = \frac{4149}{0{,}995} - 21 = (4170 - 21)\ \text{min}^{-1} = 4149\ \text{min}^{-1}$$
$$z_\gamma = (4149 \pm 8)\ \text{min}^{-1}.$$

Zur Bestimmung von $z_{\beta\gamma}$ wurden folgende Messungen und Berechnungen durchgeführt:

$$(N_{\beta\gamma} + N_{\gamma\gamma} + N_{00} + N_{z1}) = 2953 \quad \text{in 260 min Meßzeit;}$$
$$(N_{\gamma\gamma} + N_{00} + N_{z2}) = 121 \quad \text{in 150 min Meßzeit;}$$
$$z_{\beta\gamma} + z_{\gamma\gamma} + z_{00} + z_{z1} = (11{,}4 \pm 0{,}2)\ \text{min}^{-1},$$

mit dem Auflösungsfaktor korrigiert

$$= \frac{11{,}4}{0{,}989 \cdot 0{,}995} = \frac{11{,}4}{0{,}984},$$
$$z_{\beta\gamma} + z_{\gamma\gamma} + z_{00} + z_{z1} = (11{,}5 \pm 0{,}2)\ \text{min}^{-1};$$
$$z_{\gamma\gamma} + z_{00} + z_{z2} = (0{,}81 \pm 0{,}07)\ \text{min}^{-1},$$

mit dem Auflösungsfaktor korrigiert

$$= \frac{0{,}81}{0{,}995},$$
$$z_{\gamma\gamma} + z_{00} + z_{z2} = (0{,}81 \pm 0{,}07)\ \text{min}^{-1}.$$

Die Differenz beider Meßwerte ist

$$\begin{aligned}
z_{\beta\gamma} + z_{z1} - z_{z2} &= (11{,}5 - 0{,}8)\ \text{min}^{-1}\\
&= (10{,}7 \pm 0{,}3)\ \text{min}^{-1}\\
z_{z1} &= (2 \cdot 10^{-8} \cdot 4213 \cdot 4149)\ \text{min}^{-1} = 0{,}35\ \text{min}^{-1}\\
z_{z2} &= (2 \cdot 10^{-8} \cdot 326 \cdot 4149)\ \text{min}^{-1} = 0{,}03\ \text{min}^{-1}\\
z_{\beta\gamma} &= (10{,}7 - 0{,}35 \pm 0{,}03)\ \text{min}^{-1}\\
&= (10{,}4 \pm 0{,}3)\ \text{min}^{-1}.
\end{aligned}$$

Die Aktivität errechnet sich aus Formel (8.11) zu

$$A = \frac{z_\beta\, z_\gamma}{z_{\beta\gamma}} = \frac{3934 \cdot 4149}{10{,}4 \cdot 2{,}22 \cdot 10^6}\ \mu\text{Ci} = 0{,}71\ \mu\text{Ci}$$

$$A = (0{,}71 \pm 0{,}02)\ \mu\text{Ci}.$$

8.3. Absolute Aktivitätsbestimmung mit dem 4π-Gasdurchflußzählrohr

8.3.1. Aufgabenstellung

Die spezifische Aktivität einer radioaktiven Lösung (Standardlösung) ist mit einem 4π-β-Durchflußzählrohr zu bestimmen.

8.3.2. Grundlagen

Die Herstellung radioaktiver Standardlösungen und -quellen ist für die Anwendung von Radionukliden auf den verschiedensten Gebieten der Forschung und Technik von großer Bedeutung. Zur Absolutbestimmung ihrer Aktivität sind Zählmethoden entwickelt worden, die relativ einfach sind und keine oder nur wenige Korrektionen der gemessenen Zählraten erfordern. Besondere Verbreitung haben hierbei die 4π-Methoden gefunden, bei denen der Geometriefaktor $G = 1$ ist, so daß die im allgemeinen recht schwierigen und ungenauen Geometriekorrektionen entfallen. Als Detektor zur Absolutmessung von β-Strahlern ist das 4π-β-Proportionalzählrohr, das mit kontinuierlichem Zählgasdurchfluß arbeitet, wegen seiner guten Betriebseigenschaften und relativ einfachen Handhabung besonders geeignet und verbreitet. Der prinzipielle Aufbau eines derartigen Zählrohrs mit schleifenförmig angeordneten Zähldrähten ist der Abb. 75 zu entnehmen.

Abb. 75 Prinzipieller Aufbau eines sphärischen 4π-Gasdurchflußzählrohres

Die radioaktive Quelle befindet sich während der Messung in der Mitte des kugelförmigen Zählrohrinnern, so daß die in den gesamten Raumwinkel 4π emittierten Teilchen in das effektive Zählrohrvolumen gelangen, dessen Ansprechempfindlichkeit für β-Teilchen 1 beträgt. Durch entsprechende Präparation der radioaktiven Substanz läßt sich für eine Reihe von β-Strahlern auch ein absorptionsfreier Nachweis der Strahlung erreichen, wobei sowohl im Präparateträger als auch in der aktiven Substanz selbst keine Verluste durch Absorption auftreten; nur im Fall energiearmer β-Strahler sind noch entsprechende Korrektionsfaktoren zu berücksichtigen. Unter den genannten Voraussetzungen besteht Gleichheit zwischen der Zahl der Kernzerfälle in der Quelle und der registrierten Impulszahl, d. h., es ist

$$N = z,$$

wobei N die Zahl der Zerfälle und z die Impulsrate der Quelle, beide pro Sekunde, bedeuten.

Für die Aktivität A in Ci lautet diese Gleichung

$$A = \frac{10^{-10}}{3,7} z.$$

Diese einfache Beziehung gilt jedoch nur dann, wenn die Zahl der emittierten ionisierenden Teilchen pro Kernumwandlung 1 ist. Bei den Messungen mit dem 4π-Durchflußzählrohr entfällt eine Totzeitkorrektion der Zählraten, da allgemein die Auflösungszeit der im Proportionalbereich arbeitenden Zählrohre sehr klein ist und nur wenige µs beträgt; extrem hohe Zählraten vermeidet man überdies in der Praxis durch entsprechende Anfertigung der Meßpräparate. Im folgenden sollen Hinweise zu einigen Herstellungsverfahren gegeben werden, die eine spezielle Arbeitstechnik und gewisse Erfahrungen erfordern. Eine bestimmte Menge der radioaktiven Lösung, deren spezifische Aktivität ermittelt werden soll, wird mit einer Mikropipette auf einen Präparateträger aufgetragen, nachdem gegebenenfalls durch entsprechende Verdünnung ein für die Messung günstiges Aktivitätsniveau hergestellt worden ist; liegt keine Angabe über die spezifische Aktivität der Ausgangslösung vor, so ist sie zu diesem Zweck durch einen Vorversuch näherungsweise zu bestimmen. Nach dem Auftragen des Tropfens wird mit einer Analysenwaage der zeitliche Verlauf des Gewichtes verfolgt, indem man in Abständen von etwa 2 min 10—20 min lang die jeweilige Einstellung der Waage abliest. Zur genauen Bestimmung der aufgetragenen Flüssigkeitsmenge wird die auf diese Weise ermittelte Kurve auf den Zeitpunkt des Auftragens (Zeitpunkt Null) extrapoliert; auf Grund der Verdunstung der Lösungsmittel ist ein solches Verfahren erforderlich. Eine wesentliche Verkürzung der benötigten Wägezeit läßt sich mit einer elektronischen Waage erreichen, die das Gewicht — in Verbindung mit einem Schreiber — kontinuierlich registriert und es gestattet, die Gewichtsbestimmung in etwa 3 min auf 1‰ genau durchzuführen.

Als Meßpräparateträger werden sehr dünne Folien mit einer Flächenmasse zwischen 5 und 100 µg/cm^2 verwendet, die auf einen Aluminiumring aufgebracht werden. Hierfür sowie für die Herstellung der Folien sind verschiedene Arbeitsverfahren entwickelt worden. Als Folienmaterialien haben sich Polyvinylformal (Mowital), nachchloriertes PVC, Benzylcellulose und einige andere Substanzen geeignet erwiesen. Die Präparateträger werden zur Erzeugung der für die Messung

im 4π-Zählrohr erforderlichen elektrischen Leitfähigkeit mit einem Metall bedampft und anschließend — vor dem Auftragen der radioaktiven Substanz — gewogen. Zur Absolutbestimmung der spezifischen Aktivität einer Standardlösung wird stets eine Reihe von Meßpräparaten hergestellt, deren Aktivität gemessen und der gewünschte Aktivitätswert der Lösung durch Mittelwertsbildung ermittelt.

8.3.3. Zubehör

1 4π-Gasdurchflußzählrohr
1 Flasche Zählgas mit einem Nadelventil
1 Blasenzähler
1 Hochspannungsgerät
1 Linearverstärker
1 Zählgerät
1 Satz 4π-Meßpräparate

8.3.4. Arbeitsanleitung

Ein Meßpräparat wird in das 4π-Zählrohr eingelegt und nach Verschließen des letzteren der Gasdurchfluß hergestellt. Mit Hilfe eines Nadel- oder Feinregulierungsventils und eines Blasenzählers wird eine günstige Durchflußgeschwindigkeit eingestellt und während der Messungen annähernd konstant gehalten. Als Zählgas haben sich in der Praxis Propan, Methan oder Argon-Methan-Gemische bewährt, die in technisch reiner Form bereits gute Zähleigenschaften der Durchfluß-Proportionalzählrohre liefern. Bei fehlenden Angaben über den richtigen Gasdurchsatz für das verwendete Zählrohr ist durch entsprechende Vorversuche dessen Wert zu ermitteln; günstige Werte der Durchflußgeschwindigkeit liegen im allgemeinen zwischen 10 und 20 ml/min. Nach Ablauf einer bestimmten Wartezeit nach Beginn des Gasdurchflusses, die je nach dessen Geschwindigkeit zwischen 10 und 30 min betragen kann, wird die Charakteristik des Zählrohres für mehrere verschiedene elektronische Verstärkungen aufgenommen und daraus der Arbeitspunkt für die Aktivitätsmessungen ermittelt. Anschließend werden die einzelnen Meßpräparate nach jeweiligem Abschalten der Hochspannung (!) und Unterbrechung des Gasdurchflusses nacheinander in das Zählrohr eingelegt und nach Einhaltung der notwendigen Wartezeit die zugehörigen Zählraten bestimmt. Nach Beendigung dieser Meßreihe wird bei eingelegtem Meßpräparateträger der Nulleffekt der Anordnung gemessen und von den Zählraten der Präparate abgezogen. Die spezifische Aktivität der radioaktiven Ausgangslösung ergibt sich durch Mittelwertsbildung über die entsprechenden für die einzelnen Meßpräparate erhaltenen Werte.

8.3.5. Beispiel

Mit einem 4π-β-Durchflußzählrohr wurde die spezifische Aktivität einer $^{90}Sr/^{90}Y$-Standardlösung bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden sechs Meß-

präparate angefertigt. Als Präparateträger diente eine auf Aluminiumringe von 30 mm Außen- und 20 mm Innendurchmesser aufgezogene PC-Folie, die aus in Äthylenchlorid gelöstem PC-Pulver (nachchloriertes PVC) hergestellt und anschließend mit Gold bedampft wurde; ihre Flächenmasse betrug nach der Goldbedampfung 10 $\mu g/cm^2$.

Die auf die Trägerfolien aufgetragenen Gewichtsmengen der radioaktiven Lösung sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

Als Zählgas wurde technisch reines Propan verwendet. In Vorversuchen wurde eine günstige Durchflußgeschwindigkeit von 15 ml/min ermittelt, was einer zeitlichen Blasendichte von etwa 150 Blasen pro Minute in dem benutzten, mit Silikonöl gefüllten Blasenzähler entsprach.

Die Charakteristik des Zählrohrs wurde bei drei verschiedenen Einstellungen des Linearverstärkers gemessen und in Abb. 76 graphisch dargestellt. Für die

Abb. 76 Charakteristik des 4π-Gasdurchflußzählrohres bei drei Verstärkungsgraden
Verstärkereinstellung: ○ 62 db; ● 60 db; △ 57 db

folgenden Messungen wurde ein Arbeitspunkt von 4,9 kV und eine Verstärkung von 60 db gewählt. Die Zählraten der Meßpräparate, die in der Tabelle 9 wiedergegeben sind, wurden jeweils über eine Meßzeit von 2×1 min gemessen; diese entsprach einem statistischen Fehler von 0,4%.

Der Nulleffekt des Zählrohrs wurde nach Abschluß dieser Meßreihe mit eingelegtem Präparateträger über 5 min gemessen; sein Wert betrug 75 Imp/min.

Die Aktivitätswerte der Meßpräparate ergeben sich aus der Beziehung

$$A = \frac{\bar{z} - z_0}{60 \cdot 37}$$

in nCi; zusätzliche Korrektionen der Zählraten waren im vorliegenden Beispiel nicht notwendig.

Die spezifische Aktivität der radioaktiven Standardlösung betrug somit $A_{\text{spez}} = (0{,}731 \pm 0{,}003)$ nCi/mg.

Dieser Wert setzt sich — auf Grund des radioaktiven Gleichgewichts in der Lösung — zu gleichen Teilen aus der Aktivität des ^{90}Sr und des ^{90}Y zusammen.

Tabelle 9: Wertetabelle zur Bestimmung der spezifischen Aktivität A_{spez} der $^{90}Sr/^{90}Y$-Standardlösung

Nulleffekt $z_0 = 75$ min^{-1}

Meßpräparat lfd. Nr.	Menge der aufgetragenen aktiven Lösung mg	z min^{-1}	$\bar{z}$ min^{-1}	$\bar{z} - z_0$ min^{-1}	Aktivität des Meßpräparates nCi	spezifische Aktivität A_{spez} der Lösung nCi/mg
1	21,09	34034 34615	34325	34250	15,43	0,731
2	21,15	33910 34155	34033	33958	15,29	0,723
3	20,41	33802 32614	33208	33133	14,92	0,731
4	20,32	33312 33167	33240	33165	14,94	0,735
5	21,92	34699 35927	35313	35238	15,88	0,724
6	22,29	36903 36394	36648	36573	16,47	0,739

Tabelle 10: Berechnung des mittleren quadratischen Fehlers von ΔA_{spez}

lfd. Nr.	A_{spez}	Δ	Δ^2
1	0,731	$0 \cdot 10^{-3}$	$0 \cdot 10^{-6}$
2	0,723	−8	64
3	0,731	0	0
4	0,735	4	16
5	0,724	−7	49
6	0,739	8	64
	4,383		$193 \cdot 10^{-6}$

$$\Delta A_{spez} = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}} = \pm \sqrt{\frac{193 \cdot 10^{-6}}{6 \cdot 5}} = \pm\ 0{,}0025 \text{ nCi/mg}$$

8.4. Relative Aktivitätsbestimmung von Beta-Strahlungsquellen durch Vergleich mit einer Standardquelle

8.4.1. *Aufgabenstellung*

a) Man bestimme die Aktivität eines unbekannten β-Strahlungspräparates durch Vergleich mit einem gleichartigen Standardpräparat mit geringem Aktivitätsunterschied auf $\pm$ 1% genau und gebe den absoluten Wirkungsgrad η der Zählrohrmessung an.

b) Die Aktivität einer unbekannten β-Strahlungsquelle ist durch Vergleich mit einem gleichartigen Präparat eines anderen Radionuklids zu bestimmen.

8.4.2. Grundlagen

Sind zwei Strahlungsquellen desselben radioaktiven Nuklids auf gleicher Unterlage in der gleichen geometrischen Form aufgetragen und wird mit derselben Zählapparatur unmittelbar nacheinander, unter genau den gleichen apparativen Bedingungen, registriert, so darf angenommen werden, daß der absolute Wirkungsgrad η für beide Zählungen gleich groß ist. Man muß nur darauf achten, daß in beiden Zählungen die Totzeitkorrektion vernachlässigt werden kann. Das bedeutet aber, die Zählraten dürfen nicht größer als 5000 Imp/min werden. Dann gilt bei Strahlungsquellen mit geringem Aktivitätsunterschied für die zu bestimmende Aktivität

$$A_x = \frac{z_x}{z} A, \tag{8.13}$$

wenn A bekannt ist.

Sind die Aktivitäten zweier gleichartiger Präparate eines Radionuklids stark voneinander verschieden, so ist mit der gegebenen Zählanordnung eine Bestimmung der Zählraten in genau gleichem Abstand a der Quellen vom Zählrohrfenster nicht möglich (Zählrate in einem Fall zu hoch — Totzeitkorrektion). Dann kann man entweder mit Hilfe der Abstandsvariation zu auswertbaren Zählraten kommen, oder wenn dies auch nicht möglich ist (zu großer Aktivitätsunterschied), muß man die Zählrate des stärkeren Präparates durch Einschieben eines geeigneten Absorbers verringern. In beiden Fällen müssen an die gemessenen Zählraten Korrektionen angebracht werden. Sind sonst alle apparativen Bedingungen konstant, so muß man im Falle der Abstandsvariation mit dem dazugehörigen Geometriefaktor G oder, bei Verwendung eines Absorbers, mit dem Korrektionsfaktor f_A für die verwendete Absorberschicht korrigieren.

Für die Aktivität der unbekannten Quelle mit größerem Aktivitätsunterschied gegenüber der Vergleichsquelle ergibt sich im ersten Fall

$$A_x = \frac{1}{G} \frac{z_x}{z} A. \tag{8.14}$$

Für die Aktivität der unbekannten Quelle mit sehr großem Aktivitätsunterschied gegenüber der Vergleichsquelle gilt:

$$A_x = \frac{z_x}{z f_A} A. \tag{8.15}$$

Besitzen zwei Präparate eines Radionuklids die gleiche geometrische Form, sind sie jedoch auf verschiedenen Unterlagen aufgetragen, so können ihre Aktivitäten bei Berücksichtigung der verschiedenen Rückstreuung der β-Strahlung von der

Unterlage miteinander verglichen werden. Es kürzen sich bei Gleichhaltung aller apparativen Bedingungen bei dem Quotienten z_x/z alle Korrektionsfaktoren bis auf die Rückstreufaktoren (s. Aufgabe 5.4.) heraus, und es gilt für die Aktivität der unbekannten Strahlungsquelle:

$$A_x = \frac{z_x}{z} \frac{f_R}{f_{Rx}} A. \tag{8.16}$$

Bei zwei gleichartigen Strahlungsquellen verschiedener Radionuklide ist wegen der verschiedenen Strahlungsenergie ein genauer, direkter Vergleich nur schwer möglich. Auch bei gleichen apparativen Bedingungen sind dann die Faktoren von η nicht gleich groß, weil Absorption, Rückstreuung, Ansprechwahrscheinlichkeit und die Selbstabsorption im Präparat von der Strahlungsenergie abhängig sind.

Unter gewissen Voraussetzungen und Vernachlässigungen ist jedoch ein ungefährer Vergleich möglich.

Vergleicht man zwei Radionuklide mit β-Strahlungsenergien $> 0{,}7$ MeV, so hängt die Rückstreuung bei Sättigungsdicke der Quellenunterlage nicht mehr wesentlich von der Strahlungsenergie ab. Vergleicht man Radionuklide, für die diese Voraussetzung nicht gilt, so bringt man die Präparate auf eine so dünne Unterlage, daß die Rückstreuung vernachlässigt werden kann.

Liegen sehr dünne Präparate (wenig aktive Substanz), d. h. verhältnismäßig schwache Präparate vor, so darf auch die Selbstabsorption bei größerer Strahlungsenergie vernachlässigt werden. Wird noch die geringe Veränderung von f_U mit der Strahlungsenergie vernachlässigt, so kann man alle Korrektionsfaktoren aus η konstant halten bis auf f_A.

Die Korrektion f_A erfaßt die Absorption im Zählrohrfenster und in der Luft, falls kein zusätzlicher Absorber eingeschoben wird. Diese Korrektion ist bei verschiedener Strahlungsenergie nicht gleich groß. (Bei geringen Energieunterschieden kann die Abweichung sehr klein gehalten werden, indem man ein Zählrohr mit möglichst dünnem Fenster wählt und den Abstand sehr verkleinert.)

Unter den genannten Voraussetzungen kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Absorption im Zählrohrfenster und in der Luft die Aktivität der unbekannten Strahlungsquelle nach folgender Gleichung ermittelt werden:

$$A_x = \frac{z_x}{z} \frac{f_A}{f_{Ax}} A. \tag{8.17}$$

Die Korrektionen f_{Ax} und f_A können aus Absorptionsmessungen, wie in Aufgabe 5.1. beschrieben, mit beiden Strahlern bestimmt werden. Die Formel (8.17) gilt nur, wenn zwei reine β-Strahler mit einfachem Zerfallsschema miteinander verglichen werden. Die gemessenen Zählraten sind je nach Zerfallsschema zu korrigieren, wenn dies nicht der Fall ist (z. B. beim ^{204}Tl muß K-Einfang berücksichtigt werden, beim ^{90}Sr, daß das Folgeprodukt ^{90}Y ebenfalls ein β-Strahler ist, beim ^{60}Co, daß auch noch γ-Quanten das Zählrohr zum Ansprechen bringen können).

Von den beschriebenen Methoden zur relativen Aktivitätsbestimmung sollen im vorliegenden Versuch nur zwei erprobt werden.

8.4.3. Zubehör

1 Zählrohrmeßanordnung mit Glockenzählrohr im Gehäuse mit gut definierter Geometrie

a) 1 geeichte Standard-β-Strahlungsquelle
1 unbekannte β-Strahlungsquelle (beide Strahlungsquellen desselben Radionuklids auf gleicher Unterlage in der gleichen geometrischen Form aufgetragen mit geringem Aktivitätsunterschied)

b) 1 β-Strahlungsquelle unbekannter Aktivität
1 vollkommen gleichartige β-Strahlungsquelle eines anderen Radionuklids bekannter Aktivität
1 Satz Aluminiumabsorber

8.4.4. Arbeitsanleitung

a) Nachdem die Arbeitsspannung des Glockenzählrohrs ermittelt ist, wird zunächst der Nullwert des Zählrohrs (im Gehäuse mit Bleischutz) bestimmt. Danach werden die Zählrate z_x des unbekannten Präparates (Nullwert stets abziehen) und die Zählrate z des geeichten Präparates gemessen. Es ist darauf zu achten, daß die Präparate der beiden Messungen sich in genau gleicher geometrischer Anordnung zum Zählrohr befinden (gleichen Abstand vom Zählrohrfenster halten!).

Die Aktivität des unbekannten Präparates ist nach Gleichung (8.13) zu berechnen. Gefordert wird eine Genauigkeit von $\pm 1\%$. Der absolute Wirkungsgrad η der Zählrohrmessung ist nach

$$\eta = \frac{z}{A} = \frac{z_x}{A_x} \tag{8.18}$$

zu ermitteln.

b) Nachdem die Zählraten z_x und z von unbekannter und bekannter β-Strahlungsquelle bestimmt sind (beide Quellen in gleichem Abstand vom Zählrohrfenster!), müssen noch die Korrektionsfaktoren f_A und f_{Ax} ermittelt werden.

Ist die Flächenmasse des Zählrohrfensters d_F und die der dazwischenliegenden Luftschicht d_L bekannt, so kann man durch Einschieben von Al-Absorbern d_{Al} die Zählrate in Abhängigkeit von der totalen Absorberdicke $d_F + d_L + d_{\mathrm{Al}}$ bestimmen. Man trägt $\log z$ in Abhängigkeit von $d = d_F + d_L + d_{\mathrm{Al}}$ auf und erhält bei nicht zu großen Veränderungen der Absorberdicke eine Gerade, die bis $d = 0$ verlängert werden kann. Der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse liefert die Zählrate z_{ohne}, die wir erhalten würden, wenn man ohne Zählrohrfenster und Luftabsorption messen könnte. Mit der Zählrate z_{mit}, die nur bei Luft- und Fensterabsorption registriert wurde, kann nun $f_A = z_{\mathrm{mit}}/z_{\mathrm{ohne}}$ (entsprechend f_{Ax}) ermittelt werden (s. hierzu auch Aufgabe 5.1.).

Die Aktivität der unbekannten Strahlungsquelle läßt sich dann nach Gleichung (8.17) berechnen.

8.4.5. Beispiel

a) Zum Vergleich gelangten zwei gleichartige ^{204}Tl-Quellen, Quelle Nr. 1 mit unbekannter Aktivität und Quelle Nr. 2 mit einer Aktivität von 0,112 μCi $\pm$ 0,6%.

Die Messungen wurden mit einem in einem Bleigehäuse befindlichen Glockenzählrohr durchgeführt. Die Präparate waren 9,5 cm vom Zählrohrfenster entfernt.

Die Zählrate der Quelle Nr. 1 wurde zu

$$z_x = 3285 \text{ Imp/min} \pm 0{,}3\,\%$$

ermittelt und die Zählrate für die Quelle Nr. 2 zu

$$z = 1079 \text{ Imp/min} \pm 0{,}7\,\%.$$

Nach Abzug des Nulleffektes wurde ein Aktivitätsverhältnis

$$\frac{A_x}{A} = \frac{3272}{1066} = 3{,}06 \pm 7{,}6\,‰$$

berechnet. Die Aktivität des unbekannten ^{204}Tl-Präparates Nr. 1 beträgt somit

$$A_x = (0{,}343 \pm 0{,}003)\ \mu\text{Ci}.$$

Der absolute Wirkungsgrad der Zählrohrmessung beträgt

$$\eta = \frac{z}{A} = \frac{1066}{60 \cdot 0{,}112 \cdot 3{,}7 \cdot 10^4}$$
$$= 0{,}0043 \pm 1\,\%.$$

b) Zum Vergleich kamen eine ^{90}Sr/^{90}Y-Quelle unbekannter Aktivität und eine ^{204}Tl-Quelle der Aktivität 0,112 μCi. Beide Radionuklide befanden sich auf gleich dicken Unterlagen aus Plexiglas, so daß f_R angenähert gleiche Werte hat und sich bei der Berechnung herauskürzt. Auch die Selbstabsorption war in beiden Fällen vernachlässigbar klein. Zur Bestimmung der Korrektionsfaktoren f_A und f_{Ax} wurden Absorber mit einer Flächendichte von je 11,6 mg/cm^2 zwischen Zählrohrfenster und Strahlungsquelle (Al-Absorber direkt unter das Zählrohrfenster) geschoben und die Zählraten in Abhängigkeit von der totalen Absorberdicke $d_{\text{total}} = d_F + d_L + d_{\text{Al}}$ bestimmt. Bei einem Abstand der Quellen vom Zählrohrfenster von 5 cm ($t = 20$ °C, $p = 760$ mm Hg, $\varrho = 1{,}2$ mg/cm^3) ergibt sich d_L zu 6 mg/cm^2. Das Fenster des Glockenzählrohres hatte $d_F = 3$ mg/cm^2. Abb. 77 zeigt die Zählraten für die Quellen ^{90}Sr/^{90}Y und ^{204}Tl in Abhängigkeit von der totalen Absorberdicke d in mg/cm^2. Man entnimmt den beiden Kurven durch Extrapolation auf die totale Absorberdicke $d_{\text{total}} = 0$ für das ^{90}Sr/^{90}Y-Präparat eine Zählrate von $z(0)_x = 6200$ Imp/min und für das ^{204}Tl-Präparat eine Zählrate von $z(0) = 5000$ Imp/min.

Die gemessenen Zählraten für die beiden Präparate im Abstand 5 cm vom Zählrohrfenster ohne Aluminiumabsorber ($d_F + d_L$) betrugen $z_x = 5128$ Imp/min und $z = 3757$ Imp/min.

Abb. 77
Absorptionskurven für $^{90}Sr/^{90}Y$- und ^{204}Tl-β-Strahlung (gemessen mit Aluminiumabsorbern)

Die Korrektionsfaktoren haben dann folgende Werte:

$$f_{Ax} = \frac{5128}{6200} = 0{,}828 \quad \text{und} \quad f_A = \frac{3757}{5000} = 0{,}751.$$

Somit erhält man für die Aktivität der $^{90}Sr/^{90}Y$-Quelle

$$A_x = \frac{z_x}{z}\frac{f_A}{f_{Ax}}A = \left(\frac{5128}{3757}\cdot\frac{0{,}751}{0{,}828}\cdot 0{,}112\right)\mu\text{Ci}$$

$$A_x = 0{,}138\ \mu\text{Ci}.$$

Der Fehler wurde zu 5% berechnet.

Dieser Wert ist noch wegen der verschiedenen Zerfallsschemata beider Radionuklide zu korrigieren.

Beim ^{204}Tl führen 2% aller Atomzerfälle zu K-Einfang, so daß hier keine registrierbaren β-Teilchen emittiert werden.

Beim ^{90}Sr, das sich im Gleichgewicht mit der Tochtersubstanz ^{90}Y befindet, gehören zu jedem Atomzerfall zwei registrierbare β-Teilchen.

$$A_{x\text{korr}} = \frac{5128}{3757}\cdot\frac{0{,}751}{0{,}828}\cdot\frac{0{,}5}{1{,}02}\cdot 0{,}112$$

$$= \frac{0{,}138\cdot 0{,}5}{1{,}02} = (0{,}066 \pm 0{,}004)\ \mu\text{Ci}.$$

8.5. Aktivitätsbestimmung eines Gamma-Strahlers mit einer luftäquivalenten Kugelkammer

8.5.1. *Aufgabenstellung*

Man bestimme die Aktivität einer γ-Strahlungsquelle *a)* durch Messung der Dosisleistung mit einer luftäquivalenten Kugelkammer *b)* durch Vergleich mit der Dosisleistung einer gleichartigen Standardquelle.

8.5.2. *Grundlagen*

Zur Ausmessung stärkerer Strahlungsquellen eignen sich Ionisationsmethoden. In dieser Aufgabe soll die Aktivität einer stärkeren γ-Quelle durch Messung der Dosisleistung der γ-Strahlung mit einer luftäquivalenten Kugelkammer bestimmt werden.

Der Zusammenhang zwischen Ionendosisleistung J_L und Aktivität A eines punktförmigen Präparates ist durch die Beziehung

$$J_L = K_\gamma \frac{A}{a^2} \tag{8.19}$$

gegeben (s. Gruppe 9). Es bedeutet K_γ die Dosiskonstante des γ-Strahlers und a den Abstand zwischen Quelle und Detektor.

Durch Messung der Ionendosisleistung lassen sich sowohl absolute als auch relative Aktivitätsbestimmungen durchführen.

Im ersten Fall muß die Dosiskonstante des Radionuklids bekannt sein.

Aus (8.19) ergibt sich für die unbekannte Aktivität

$$A_x = \frac{J_{Lx}\, a_x^2}{K_\gamma}. \tag{8.20}$$

Das relative Verfahren kommt ohne die Kenntnis von K_γ aus, da man mit einem gleichartigen γ-Strahler bekannter Aktivität vergleicht. Erzeugen unbekannter und bekannter γ-Strahler am Ort des Detektors (Ionisationskammer) die gleiche Ionendosisleistung, dann wird für $J_{Lx} = J_L$ aus (8.19) und (8.20)

$$A_x = \frac{{a_x}^2}{a^2} A. \tag{8.21}$$

8.5.3. *Zubehör*

1 luftäquivalente Kugelkammer
1 Schwingkondensatorelektrometer
1 γ-Strahlungsquelle unbekannter Aktivität
1 geeichte Standardquelle desselben Radionuklids

8.5.4. *Arbeitsanleitung*

Bei der Messung der Ionendosisleistung müssen die geometrischen Verhältnisse für die unbekannte und für die Standardquelle gleich sein. Um Verfälschungen der Meßergebnisse durch Umgebungsstreuung zu vermeiden, werden die Quellen frei im Raum aufgehängt.

Zunächst wird für das bekannte Präparat der Kammerstrom i als Funktion des Abstandes a gemessen. Man erhält daraus die Eichkurve für die verwendete Kammer $i = f(J_L)$, wenn man mit K_γ die jeweils zugehörigen Werte für J_L aus (8.19) berechnet.

Für die unbekannte Quelle wird nun für mehrere Abstände a_x der Kammerstrom i_x gemessen. Diese Ergebnisse lassen sich auf zwei Wegen auswerten:

a) man erhält aus der Eichkurve $i = f(J_L)$ die entsprechenden Werte für die Ionendosisleistung J_{Lx} und kann damit bei bekanntem K_γ A_x aus (8.20) berechnen,

b) aus der Kurve $i = f(a)$ für das Standardpräparat entnimmt man die Werte a für die Kammerströme $i = i_x$. Damit kann A_x aus (8.21) berechnet werden.

Der Fehler für beide Methoden ist abzuschätzen.

8.5.5. *Beispiel*

Es wurde eine unbekannte ^{60}Co-Quelle ausgemessen. Das Standardpräparat hatte eine Aktivität von $A = 11{,}0$ mCi $\pm$ 4%.

In Abb. 78 ist der Kammerstrom als Funktion des Abstandes, in Abb. 79 der Kammerstrom als Funktion der Dosisleistung dargestellt. Mit dem unbekannten Präparat wurden folgende Werte gemessen:

Für $a_x = 52$ cm $i_x = 6{,}5 \cdot 10^{-12}$ A;
$a_x = 58$ cm $i_x = 4{,}8 \cdot 10^{-12}$ A;
$a_x = 65$ cm $i_x = 3{,}6 \cdot 10^{-12}$ A.

Abb. 78
Kammerstrom i als Funktion des Abstandes zwischen Quelle und Kugelkammer

Aus der Abb. 79 entnimmt man die entsprechenden Werte für die Ionendosisleistung zu 63, 51 bzw. 42 mR/h. Mit dem Wert für die Dosiskonstante für ^{60}Co

von $K_\gamma = 13{,}5$ R cm²/h mCi ergeben sich aus (8.20) die folgenden Werte für die Aktivität der unbekannten Quelle: 12,6; 12,7 bzw. 13,1 mCi, also im Mittel $\bar{A}_x = 12{,}8$ mCi.

Abb. 79
Kammerstrom i als Funktion der Ionendosisleistung (Eichkurve für die Kugelkammer)

Der Fehler der Aktivitätsbestimmung nach Methode a) ergibt sich aus (8.20) zu

$$\frac{\Delta A_x}{A_x} = \frac{\Delta K_\gamma}{K_\gamma} + \frac{\Delta D_L}{D_L} + 2\,\frac{\Delta a_x}{a_x}$$

$$\approx \pm\, 2\,\% \pm\, 2\,\% \pm\, 1\,\% = \pm\, 5\,\%.$$

Die unbekannte Aktivität ergibt sich somit zu

$$A_x = (12{,}8 \pm 0{,}6)\ \text{mCi}.$$

Für die Aktivitätsbestimmung nach Methode b) werden zu den mit der unbekannten Strahlungsquelle gemessenen Kammerströmen i_x aus Abb. 78 die Abstände a entnommen, für die $i = i_x$ ist. Es sind 48,5; 53,5 bzw. 59,2 cm. Aus (8.21) erhält man mit $A = 11{,}0$ mCi für A_x: 12,6; 12,7 bzw. 13,3 mCi und daraus im Mittel $\bar{A}_x = 12{,}9$ Ci.

Der Fehler ergibt sich aus (8.21) zu

$$\frac{\Delta A_x}{A_x} = 2\,\frac{\Delta a_x}{a_x} + 2\,\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta A}{A}$$

$$\approx \pm\, 1\% \pm\, 1\% \pm\, 4\% = \pm\, 6\%.$$

Es ist also

$$A_x = (12{,}9 \pm 0{,}8)\ \text{mCi}.$$

8.6. Absolute Aktivitätsbestimmung mit flüssigen Szintillatoren

8.6.1. *Aufgabenstellung*

a) Die spezifische Aktivität einer markierten organischen Verbindung ist nach der Extrapolationsmethode zu bestimmen.

b) Von einer mit ^{14}C und ^{3}H doppeltmarkierten Verbindung ist die ^{14}C- und ^{3}H-Aktivität zu ermitteln.

8.6.2. *Grundlagen*

Die Flüssigkeitsszintillationszählung ist eine besonders geeignete Methode zur Messung von β-Strahlung geringer Energie. Gegenüber anderen Nachweismethoden hat sie den Vorteil, daß die Meßproben relativ einfach hergestellt werden können. Das Meßpräparat wird in einem Lösungsmittel gelöst, das den Szintillator enthält. Durch die homogene Verteilung einer solchen Lösung entfällt die Selbstabsorption der energiearmen β-Strahlung, deren Bestimmung bei anderen Meßmethoden notwendig und teilweise schwierig ist. Zum anderen erhält man sehr gute geometrische Verhältnisse.

Für die Wahl des Lösungsmittels ist maßgebend, daß es eine geringe Lumineszenzlöschung verursacht und die Szintillatoren sowie die Meßproben in ihm gut löslich sind. Aus der Vielzahl organischer Lösungsmittel haben sich die Alkylbenzole, besonders Toluol und Xylol, bewährt. Für wäßrige Meßproben erwies sich Dioxan als brauchbar.

Die als Phosphore hauptsächlich angewandten Primärszintillatoren (s. Aufgabe 2.5.) sind PBD, PPO und p-Terphenyl. Eine Verbesserung der Lichtausbeute erhält man durch Zusatz geringer Mengen eines Sekundärszintillators wie POPOP oder BBO.

Die Aktivität einer radioaktiven Strahlungsquelle ist durch das Integral

$$A = \int_{E=0}^{E_{max}} z \mathrm{d}E \quad \text{mit} \quad z = \text{Impulsrate}$$

gegeben. Durch Integration des differentiellen Spektrums von der Energie $E = 0$ bis zur Maximalenergie E_{max} erhält man die absolute Aktivität. Ein integrales Spektrum kann mit einem Diskriminator aufgenommen werden. Die Integration wird experimentell mit einem Diskriminator durchgeführt, indem man die Zählrate z bei verschiedenen Diskriminatorspannungen ermittelt. Der experimentellen Integration ist allerdings durch die Größe des Nulleffektes z_0 eine untere Nachweisgrenze gesetzt, so daß im allgemeinen eine Diskriminatorspannung von 5 V kaum zu unterschreiten ist.

Die Integration bis zur Nullenergie muß durch graphische Extrapolation der aufgenommenen Diskriminatorkurve fortgesetzt werden.

8.6.3. *Zubehör*

1 komplette Meßanordnung mit Sekundärelektronenvervielfacher, stabilisiertem Hochspannungsgerät, Verstärker, Diskriminator und Zählgerät
1 Kühlanlage
Küvetten
Szintillatoren:
  PBD
  POPOP
  Naphthalin
Lösungsmittel:
  Toluol
  Alkohol
  Dioxan
  Aceton
  destilliertes Wasser
Präparate:
  $^{14}C/^{3}H$-doppeltmarkierte Benzoesäure
  ^{14}C-Standard-Benzoesäure
  ^{3}H-Standard-Benzoesäure
  ^{35}S-Thioharnstoff
  ^{14}C-Toluol

8.6.4. *Arbeitsanleitung*

Eine bekannte Menge einer β-strahlenden Lösung wird der Szintillatorlösung zugefügt.

Die Szintillatorlösung soll folgende Zusammensetzung haben:

10 g/l PBD + 0,1 g/l POPOP in Toluol.

Für wäßrige Lösungen wird Dioxan als Lösungsmittel verwendet; die Lösung soll

10 g/l PBD + 0,1 g/l POPOP + 50 g/l Naphthalin

enthalten. Die Menge des zur markierten Lösung zugegebenen Szintillators kann 1—5 ml betragen. Die Küvette bringt man in den gekühlten Meßkopf. Nach Temperaturausgleich wird die Zählrate bei verschiedenen Diskriminatorspannungen gemessen. Eine Diskriminatorspannung von 4 V ist nicht zu unterschreiten. Danach ermittelt man den Nulleffekt z_0 bei gleichen Diskriminatorspannungen mit einer Küvette, die nur Szintillatorsubstanz gleicher Menge enthält. Die Zählrate z (Nulleffekt abziehen) trägt man graphisch als Funktion der Diskriminatorspannung auf. Durch Extrapolation der Kurve auf die Diskriminatorspannung Null erhält man die Zählrate für die Bestimmung der Aktivität des Präparates. Die Aktivität wird berechnet nach der Beziehung

$$^{14}\text{C-Aktivität} = \frac{z_{extr}}{2220\,m} \quad \text{in nCi/mg} \qquad (8.22)$$

mit m = Einwaage. Im allgemeinen ist es möglich, Nuklide, deren Energie sich um einen Faktor von etwa 4 unterscheidet, energetisch zu trennen. Die Diskriminatorkurve von Tritium verläuft (wegen der geringeren Energie) viel steiler als die von Kohlenstoff-14. Oberhalb einer bestimmten Diskriminatorspannung kann man daher keine ^{3}H-Aktivität mehr nachweisen, während die ^{14}C-Aktivität noch genügend große Impulse liefert.

Zur Trennung der beiden Nuklide bestimmt man mit einem ^{3}H-Standardpräparat die Diskriminatorspannung, bei der die Zählausbeute gleich Null ist. Bei gleicher Diskriminatoreinstellung wird die Zählausbeute eines ^{14}C-Standardpräparates ermittelt. Bei einer anderen beliebigen kleineren Diskriminatorspannung bestimmt man danach mit den beiden Standardpräparaten die Zählausbeute von ^{14}C und ^{3}H. Danach wird die doppeltmarkierte Verbindung unter gleichen Bedingungen bei den gleichen Diskriminatoreinstellungen gemessen. Die ^{14}C- bzw. ^{3}H-Aktivität des Präparates berechnet man dann nach

$$^{14}\text{C-Aktivität} = \frac{z_2 \cdot 100}{f_{\text{eff}\,2} \cdot 2220 \cdot m} \text{ in nCi/mg;}$$

$$^{3}\text{H-Aktivität} = \frac{(z_1 - (f_{\text{eff}\,1}\, z_2)/f_{\text{eff}\,2}) \cdot 100}{f_{\text{eff}\,3} \cdot 2220 \cdot m} \text{ in nCi/mg.}$$

Es bedeuten:

z_1 = Gesamtzählrate (^{14}C + ^{3}H) bei niedriger Diskriminatorspannung;
z_2 = Gesamtzählrate (^{14}C + ^{3}H) bei hoher Diskriminatorspannung;
f_{eff1} = ^{14}C-Standard-Zählausbeute in % bei niedriger Diskriminatorspannung;
f_{eff2} = ^{14}C-Standard-Zählausbeute in % bei hoher Diskriminatorspannung;
f_{eff3} = ^{3}H-Standard-Zählausbeute in % bei niedriger Diskriminatorspannung;
m = Einwaage.

8.6.5. *Beispiel*

Zur Bestimmung der absoluten Aktivität eines β-Strahlers wurde ^{14}C-Toluol als Meßprobe verwendet.

In eine Küvette wurden 81,5 mg des ^{14}C-Toluol-Präparates eingewogen und 2 ml der Szintillatorlösung hinzugegeben.

Es wurde bei einer Arbeitsspannung U_A = 1400 V und einer Verstärkung von v = 52 db bei Diskriminatorspannungen von 4; 5; 6; 8; 10; 13; 16; 20; 24 V gemessen. In Abb. 80 ist die Zählrate z als Funktion der Diskriminatorspannung dargestellt. Bei Extrapolation auf die Diskriminatorspannung Null erhält man eine Zählrate von 39200 Imp/min.

Die spezifische Aktivität ergibt sich dann zu

$$\text{Aktivität } ^{14}\text{C-Toluol} = \frac{z_{\text{extr}}}{2200 \cdot m} = \frac{39\,200}{2200 \cdot 81{,}5} = 217 \text{ nCi/g.}$$

Die Trennung wurde an einer ^{14}C/^{3}H-doppeltmarkierten Benzoesäure durchgeführt. Die Arbeitsspannung betrug 1400 V bei einer Verstärkung von v = 50 db.

Mit einem ^{3}H-Benzoesäure-Standardpräparat bekannter Aktivität von 78,5 nCi/mg, das in 1 ml Szintillatorlösung gelöst war, wurde die Diskriminatorspannung gesucht, bei der die Zählausbeute gleich 0% war; sie lag bei einer Spannung von 20 V. Mit der gleichen Meßprobe wurde bei einer Diskriminatorspannung

Abb. 80
Zählrate z von ^{14}C-Toluol als Funktion der Diskriminatorspannung

von 5 V die Zählausbeute des ^{3}H-Standards ermittelt. Es ergab sich eine Zählausbeute $f_{eff3} = 17{,}6\%$. Von einem ^{14}C-Benzoesäure-Standardpräparat mit der spezifischen Aktivität von 10,6 nCi/mg wurden unter den gleichen Bedingungen die Zählausbeuten bei den Diskriminatorspannungen 5 V und 20 V bestimmt. Es ergaben sich bei 5 V: $f_{eff1} = 89\%$ und bei 20 V: $f_{eff2} = 53\%$.

Von der $^{14}C/^{3}H$-doppeltmarkierten Verbindung wurden 3,12 mg in eine Küvette eingewogen und unter den gleichen Meßbedingungen und mit gleicher Szintillatorlösung ebenfalls bei 5 V und 20 V Diskriminatorspannung gemessen. Wir erhielten bei 5 V die Zählrate $z_1 = 73\,715$ Imp/min und bei 20 V die Zählrate $z_2 = 25\,447$ Imp/min.

Da bei einer Diskriminatorspannung von 20 V keine ^{3}H-Aktivität mehr meßbar ist, entspricht die gemessene Zählrate des Gemisches bei dieser Diskriminatoreinstellung der reinen ^{14}C-Aktivität.

Die Aktivität des Gemisches ergibt sich zu:

$$^{14}\text{C-Aktivität des Gemisches} = \frac{z_2 \cdot 100}{f_{eff\,2} \cdot 2200 \cdot m}$$

$$= \frac{25\,447 \cdot 100}{53 \cdot 2220 \cdot 3{,}12} = 6{,}93 \text{ nCi/mg}.$$

Die ^{3}H-Aktivitäten der doppeltmarkierten Benzoesäure wurde folgendermaßen berechnet:

$$^{3}\text{H-Aktivität des Gemisches} = \frac{\left(z_1 - \frac{f_{eff\,1}\, z_2}{f_{eff\,2}}\right) \cdot 100}{f_{eff\,3} \cdot 2220 \cdot m}$$

$$= \frac{(73\,715 - (89 \cdot 25\,447)/53) \cdot 100}{17{,}6 \cdot 2220 \cdot 3{,}12}$$

$$= 25{,}42 \text{ nCi/mg}$$

Literatur

[1] Bleuler, E., and G. J. Goldsmith: Experimental Nucleonics, New York 1957.
[2] Weiss, C. F.: Radioaktive Standardpräparate. Berlin 1956.
[3] Kiefer, H., und R. Maushart: Strahlenschutzmeßtechnik. Karlsruhe 1964.
[4] Birks, J.: The Theory and Practice of Scintillation Counting. London 1964.
[5] Schram, E.: Organic Scintillation Detectors. Amsterdam 1963.

III. KAPITEL
DOSIMETRIE UND STRAHLENSCHUTZ

9. GRUPPE
DOSISMESSUNGEN

Einführung [1]—[13]

Die Dosimetrie ionisierender Strahlungen befaßt sich mit der Messung der von beliebigen Systemen bei Bestrahlung aufgenommenen Energie. Der Begriff Strahlungsdosis bezeichnet dabei ähnlich wie in der Chemotherapie die vom System, insbesondere dem menschlichen Körper, aufgenommene Strahlungsenergie. Die Dosimetrie erfaßt die einem System zugeführte Strahlungsenergie nur auf Grund der Wirkungen, die von der Strahlung ausgeübt werden. Eine gut meßbare physikalische Strahlenwirkung ist die Ionisierung der Luft. Andere Dosismeßverfahren beruhen auf der Schwärzung photographischer Schichten, kalorimetrischen Messungen oder der Registrierung der Veränderungen des chemischen oder physikalisch-chemischen Zustandes von Festkörpern und Lösungen. Auf dem Gebiet der Dosimetrie hat man zwischen zwei Dosisbegriffen zu unterscheiden. Es sind die *Energiedosis* und die *Ionendosis*, die wie folgt definiert sind:

Energiedosis. Die von einer ionisierenden Strahlung erzeugte Energiedosis D ist der Grenzwert des Quotienten aus der Energie ΔE, die der Materie in einem Volumenelement ΔV mit der Masse $\Delta m = \varrho \cdot \Delta V$ und der Dichte ϱ durch die Strahlung unmittelbar oder mittelbar zugeführt wird, und der Masse Δm:

$$D = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}m} = \frac{1}{\varrho}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V}. \tag{9.1}$$

Die Einheit der Energiedosis ist das „Rad" (rad):

$$1\ \mathrm{rad} = 100\ \mathrm{erg/g} = 10^{-2}\ \mathrm{Ws/kg}.$$

Ionendosis. Die von einer ionisierenden Strahlung erzeugte Ionendosis J ist der Grenzwert des Quotienten aus der elektrischen Ladung ΔQ der Ionen eines Vorzeichens, die in einem mit Luft gefüllten Volumenelement ΔV mit der Masse $\Delta m = \varrho_L \cdot \Delta V$ (ϱ_L = Dichte der Luft) durch die Strahlung unmittelbar oder mittelbar erzeugt werden, und der Masse Δm:

$$J = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}m} = \frac{1}{\varrho_L}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}V}. \tag{9.2}$$

Ein Sonderfall der Ionendosis ist die Standardionendosis J_{st}. Sie ist die Ionendosis von Röntgen- oder γ-Strahlung bei Elektronengleichgewicht. Die Einheit der Ionendosis ist das „Röntgen“ (R):

$$1\ \mathrm{R} = 2{,}58 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{As/kg}.$$

Die Dosimetrie ionisierender Strahlungen muß einen weiten Dosisbereich erfassen, der sich von etwa 10^{-3} bis 10^{9} rad erstreckt. Dieser Bereich wird durch drei Hauptanwendungsgebiete der Dosimetrie festgelegt:

a) individuelle Personendosimetrie strahlenexponierter Personen (10^{-3} bis 10^{2} rad),

b) Dosimetrie in der Strahlentherapie und der Strahlenbiologie (1 bis 10^{4} rad),

c) Dosimetrie an Beschleunigern, Reaktoren, Hochleistungsröntgenröhren und Bestrahlungsanlagen (10^{3} bis 10^{9} rad).

Jedes Dosimetersystem muß einer Reihe von Grundforderungen genügen, um in der praktischen Dosimetrie auf einem der genannten Gebiete angewendet werden zu können. Diese Forderungen beziehen sich auf folgende Charakteristika des Dosimeters: Meßbereich, Dosis- und Dosisleistungsabhängigkeit, Energieabhängigkeit und Fading.

Der Meßbereich eines Dosimeters soll wenigstens zwei bis drei Größenordnungen umfassen. Der Zusammenhang zwischen dem Meßeffekt und der Dosis sollte durch eine monotone, am besten durch eine lineare Funktion darstellbar sein. Die Anzeige der Strahlungsdosis soll unabhängig von der Dosisleistung (siehe Gruppe 10) und der Strahlungsenergie sein. Das Fading (Schwund der Anzeige eines Dosimeters bei Lagerung nach der Bestrahlung) muß wenigstens bis zu Temperaturen von 30 °C gering sein.

Für jeden der oben angeführten Dosismeßbereiche stehen praktisch verwendbare Dosimeter zur Verfügung, die diesen Forderungen hinreichend gut entsprechen. Im folgenden sind einige Beispiele aus dem Gebiet der Dosismessungen herausgegriffen.

9.1. Messung von Gamma-Strahlungsdosen mit Taschenionisationskammern

9.1.1. Aufgabenstellung

Mehrere aufgeladene Taschenionisationskammern sind auf einem Bestrahlungsbrett mit γ-Strahlung so zu bestrahlen, daß sie Dosen zwischen 0 und 250 mR erhalten. Die Entladung der Kammern ist mit einem Elektrometergerät auszumessen und die Eichkurve (Skt. als Funktion der Dosis in mR) zu zeichnen.

Einige Personenkontrollen sind durchzuführen; das Ergebnis ist zu beurteilen.

9.1.2. *Grundlagen*

Liegt an einer Stelle eine bestimmte γ-Strahlungsintensität vor, so wächst die Ionendosis an dieser Stelle linear mit der Zeit an. Außerdem nimmt die Dosis (punktförmige Strahlungsquelle, geradlinige Ausbreitung der γ-Strahlung vorausgesetzt) mit dem Quadrat des Abstandes von der Strahlungsquelle ab und ist der Aktivität des Strahlers proportional.

Zur Berechnung der Ionendosis J gilt somit:

$$J = K_\gamma \frac{A\,t}{a^2}. \tag{9.3}$$

Die Proportionalitätskonstante oder auch „Dosiskonstante K_γ" hängt von der Art des verwendeten Strahlers ab.

Die γ-Strahlungsemission eines radioaktiven Strahlers wird in Röntgen je Millicuriestunden (R/mCi·h) in 1 cm Abstand von einer Punktquelle ausgedrückt („Dosiskonstante"); für Radium hat die Dosiskonstante den Wert

$$K_\gamma = 8{,}4 \frac{\text{R cm}^2}{\text{h mCi}}.$$

Als maximal zulässige Wochendosis für einen Menschen, der täglich einer Strahlung ausgesetzt ist, werden zur Zeit 100 mR für β- und γ-Strahlung angegeben; das bedeutet 17 mR/d. Es sei darauf hingewiesen, daß die Dosen für den nicht mit Strahlung arbeitenden Personenkreis von vornherein um den Faktor 10 niedriger angesetzt sind, da dieser Personenkreis keiner Kontrolle unterliegt.

9.1.3. *Zubehör*

1 Elektrometergerät mit Lade- und Meßkopf, etwa 14 Taschenionisationskammern
1 γ-Strahlungsquelle (etwa 10 mCi, auf einem Brett mit Öffnungen zum Anbringen der Kammern in verschiedenen Abständen)
1 Stoppuhr

9.1.4. *Arbeitsanleitung*

Die Taschenionisationskammern aus Aluminium (Abb. 81) werden zunächst mit der in einem Elektrometergerät fest eingestellten Spannung aufgeladen. Hierzu werden die Verschlußkappen der Kondensatorkammern abgeschraubt und die Kammern (mit der Öffnung nach unten) in die „Ladeöffnung" eingesetzt. Nachdem sie wieder entnommen und mit der Verschlußkappe versehen worden sind, werden vier Kammern zum Schutz gegen Feuchtigkeit in Plastikbeutel gebracht und während des ganzen Arbeitstages zur Personenkontrolle in der Tasche getragen. Die restlichen zehn wieder verschlossenen Kammern werden in verschiedenen Abständen von einer 10-mCi-γ-Strahlungsquelle (z. B. Radium) auf einem Bestrahlungsbrett so eingesetzt, daß die verabreichten Dosen zwischen 0 und 0,25 R liegen (Berechnung nach Gl. (9.3)).

Nach der Bestrahlung werden die Kammern (mit abgeschraubter Verschlußkappe) in den Meßkopf des Gerätes eingesetzt (Öffnung nach unten), und die durch die Bestrahlung verursachte Entladung der Kammern in Skalenteilen am Elektrometergerät abgelesen. Die Eichkurve (Skt. als Funktion von J) ist zu zeichnen.

Erst zum Schluß des Arbeitstages kontrollieren die beiden mit dieser Aufgabe beschäftigten Praktikanten die vier von ihnen getragenen Taschenionisationskammern unter Verwendung der Eichkurve. Das Verhältnis der verabfolgten zur maximal zulässigen Dosis je Arbeitstag (0,017 R) ist anzugeben.

Abb. 81 Prinzip einer Taschenionisationskammer im Längsschnitt

9.1.5. Beispiel

Dreizehn Taschenionisationskammern wurden, wie in 9.1.4. beschrieben, im Elektrometergerät auf die fest eingestellte Spannung (—70 V = 90 Skt.) aufgeladen und neun Kammern auf dem Bestrahlungsbrett 0,67 h von einem 10-mCi-Radiumpräparat bestrahlt. Die Abstände zwischen der Strahlungsquelle und den einzelnen Kammern waren so gewählt (15 cm bis 90 cm), daß sich Dosen zwischen 250 mR und 0,7 mR ergaben.

Abb. 82 zeigt die Eichkurve: Restladung als Funktion der erhaltenen Dosis (Skt. $= f(J)$).

Die vier restlichen zur Personenkontrolle dienenden Taschenionisationskammern zeigten Ausschläge zwischen 88 und 89 Skt. Dies entspricht einer verabfolgten Dosis von 0,008 R je Arbeitstag; zugelassen sind 0,017 R je Arbeitstag. Die maximal zulässige Dosis wurde also nur zu $(8/17) \cdot 100\% = 47\%$ erreicht.

Abb. 82
Eichkurve für die Restladung als Funktion der erhaltenen Dosis

9.2. Dosisbestimmungen mit Filmplaketten

9.2.1. Aufgabenstellung

Herstellung eines Eichsatzes von geschwärzten Filmen durch Bestrahlung mit γ-Strahlung mit verschiedenen bekannten Dosen. Die entwickelten Filme sind im Densitometer auszumessen, und die Eichkurve ist zu zeichnen.

Einige vom Assistenten ausgegebene geschwärzte Filme sind in bezug auf die erhaltene Dosis auszumessen. Die Empfindlichkeit der verwendeten Filme für γ-Strahlung soll ermittelt werden.

9.2.2. Grundlagen [1], [3], [5], [7]

Zur Personenkontrolle werden neben Taschenionisationskammern Filmplaketten getragen. Das sind in einer Kassette befindliche Filme, die durch γ-Strahlung bzw. β-Strahlung gut geschwärzt werden. Oft sind in die Kassetten noch verschiedene Absorberfolien eingebaut, so daß bei der Kontrolle auch noch Schlüsse auf die Härte und Art der Strahlung gezogen werden können.

Die Filme werden in bestimmten Zeitabständen ausgewechselt und in bezug auf die erhaltene Dosis geprüft. Die mit Strahlung arbeitenden Personen dürfen, wie schon in der vorigen Aufgabe erwähnt, nicht mehr als 100 mR/Woche erhalten.

Durch diesen Versuch soll das Verfahren der photographischen Dosimetrie gezeigt und die γ-Strahlungsempfindlichkeit des Filmmaterials geprüft werden.

Die verwendeten Filme werden durch γ-Strahlung geschwärzt. Die Schwärzung S eines Filmes gehorcht in guter Näherung dem Bunsen-Roscoeschen Gesetz, nach welchem die Schwärzung proportional der Strahlungsintensität I und der Bestrahlungszeit t anwächst

$$S = cIt. \tag{9.4}$$

Die Schwärzung des Filmes steigt also proportional der verabfolgten Dosis J an:

$$S = cJ, \tag{9.5}$$

wobei für die Berechnung der Dosis Gleichung (9.3) gilt. Die Größe c hängt von der Empfindlichkeit des Filmes ab. Da die Schwärzung eines Filmes leicht auszumessen ist, kann J auf photographischem Wege ermittelt werden, wenn die Eichkurve $S = f(J)$ existiert.

Die Schwärzung S ist eine Größe, die für

$$\lg \frac{I_0}{I_x}$$

eingeführt ist, wenn I_0 die durchgelassene Lichtintensität einer Quelle durch einen unbestrahlten Film und I_x diejenige durch einen bestrahlten Film bedeutet. (Es ist der dekadische Logarithmus zu nehmen.)

Die Schwärzung ist mit einem geeigneten Densitometer leicht zu ermitteln. Die Eichkurve $S = f(J)$ dient zur Ausmessung von Filmen gleicher Empfindlichkeit c mit unbekanntem J (Personenkontrolle).

9.2.3. *Zubehör*

1 Densitometer
Filmkassetten
unbelichtete Filme
geschwärzte Filme mit dazugehörigem „Nullfilm"
1 γ-Strahlungsquelle (etwa 10 mCi), auf einem Bestrahlungsbrett angeordnet
1 Stoppuhr
Entwickler
Schnellfixierbad

9.2.4. *Arbeitsanleitung*

Zehn Filme werden in Kassetten eingelegt und in verschiedenen Abständen von einer etwa 10-mCi-γ-Strahlungsquelle auf einem Bestrahlungsbrett so eingesetzt, daß nach einer Bestrahlungszeit t die einzelnen Filme Dosen zwischen 0 und 0,5 R erhalten. (Berechnung nach Gl. (9.3) unter Beachtung der im Bestrahlungsbrett möglichen Abstände.)

Nach der Bestrahlung werden die Filme zusammen mit einem unbestrahlten Film („Nullfilm") entwickelt. (Markierung nicht vergessen!) Nachdem die Filme getrocknet sind, werden sie im Densitometer ausgemessen, und S wird berechnet. Man erhält eine Eichkurve $S = f(J)$.

Jede Messung mit dem Densitometer ist etwa fünfmal durchzuführen und der arithmetische Mittelwert zur Berechnung von S zu verwenden.

Die vom Assistenten ausgegebenen, bereits geschwärzten, mit einem „Nullfilm" zusammen entwickelten Filme sind auszumessen. Man beurteile, ob diese von Mitarbeitern eine Woche lang getragenen Filme eine Überschreitung der maximal zulässigen Wochendosis anzeigen.

9.2.5. *Beispiel*

Zur Bestrahlung gelangten 10 Stück Dosimeterfilme in Filmkassetten. Als γ-Strahlungsquelle wurde ein 10-mCi-Radiumstrahler verwendet.

Die Schwärzungsmessungen wurden mit einem Kompensationsphotometer ausgeführt. Man erhält eine Eichkurve, wie sie Abb. 83 wiedergibt.

Zur Bestimmung der Dosen der Personenkontrollfilme wurden diese wieder mit dem dazugehörigen Nullfilm im Kompensationsphotometer verglichen. Wir erhielten für die vier Filme folgende Werte:

0,053 R; 0,075 R; 0,091 R und 0,131 R.

Wenn die Filme eine Woche lang getragen wurden, haben die betreffenden Personen von der maximal zulässigen Dosis

a) 53%; *b)* 75%; *c)* 91%; *d)* 131%

erhalten.

In einem Fall wurde also die maximal zulässige Dosis überschritten. Eine tägliche Kontrolle mit Taschenionisationskammern hätte die Überschreitung rechtzeitig angezeigt.

Abb. 83 Eichkurve zur Ausmessung der Filme

Abb. 84 Schwärzungskurve zur Ermittlung der Filmempfindlichkeit für Radium-γ-Strahlung

Das oben angewendete Verfahren zur Dosismessung setzt voraus, daß die Schwärzung proportional der verabfolgten Dosis anwächst. Wir haben die Schwärzung nach dem oben angegebenen Verfahren für die verschiedenen Filme ermittelt und in Abb. 84 als Funktion der erhaltenen Dosis dargestellt. Man entnimmt der Kurve in Abb. 84 eine konstante Filmempfindlichkeit in dem gemessenen Bereich von $c = S/J = 0{,}96\ \mathrm{R}^{-1}$ für Radium-γ-Strahlung.

9.3. Dosismessungen mit LiF-Thermolumineszenzdosimetern

9.3.1. *Aufgabenstellung*

Es ist die Glowkurve eines LiF-Speicherphosphors aufzunehmen. Mehrere LiF-Thermolumineszenzdosimeter sind in einer ^{60}Co-Bestrahlungseinrichtung verschiedene Zeiten zu bestrahlen, und die ausgeleuchtete Lichtsumme ist als Funktion der Bestrahlungszeit graphisch darzustellen. Die pro Zeiteinheit applizierte Dosis in Röntgen ist durch Vergleich mit einer punktförmigen ^{60}Co-Standardquelle zu ermitteln.

9.3.2. Grundlagen [3], [8], [9]

Die Thermolumineszenzdosimetrie verwendet die Eigenschaft einiger anorganischer Stoffe, nach Anregung mit energiereicher Strahlung bei Erwärmung Licht auszusenden. Für die praktische Dosimetrie haben vor allem LiF, CaF_2, $CaSO_4$ und Aluminiumphosphatglas Bedeutung. Bei der Bestrahlung eines derartigen „Speicherphosphors" bilden sich im Festkörper freie Elektronen, die sich an Haftterme anlagern und bei Zimmertemperatur in diesen Termen verbleiben. Bei Erwärmung werden die Elektronen von den Haftstellen abgelöst und rekombinieren mit Zentren entgegengesetzter Ladung unter Aussendung von Lumineszenzlicht (Abb. 85). Die beim Aufheizprozeß emittierte Lichtsumme dient als Maß

Abb. 85 Elektronenkinetisches Modell der Thermolumineszenz

a_1, a_2 Anregung; β Einfang der Elektronen in den Haftstellen; α thermische Ablösung; γ strahlender Rekombinationsübergang; α^*, β^* thermische Wechselwirkung zwischen Valenzband und Aktivatorterm; γ^* strahlungslose Rekombination

für die Dosis. Bei der Ausheizung des bestrahlten Phosphors werden die Haftstellen vollkommen entleert und der ursprüngliche Zustand des Festkörpers wiederhergestellt. Man nennt die Kurve, die man erhält, wenn man für eine bestimmte Aufheizgeschwindigkeit die Intensität des emittierten Thermolumineszenzlichtes über der Aufheiztemperatur aufträgt „Glowkurve". Die Fläche unter der Glowkurve wird als „ausgeleuchtete Lichtsumme" bezeichnet. Mit Phosphoren, deren Thermolumineszenz ein Glowmaximum bei oder oberhalb von 200 °C hat, lassen sich integrierende Dosismessungen durchführen, die sich bis über einen Monat und länger erstrecken können. Die Verwendung der Thermolumineszenz als Maß für die Strahlungsdosis verlangt Geräte, die folgende Funktionen ausführen: Aufheizung der bestrahlten Lumineszenzprobe, Umwandlung des Thermolumineszenzlichtes in einen Strom und Integration über die Gesamtladung dieses Stromes. Für die Aufheizung kann der bestrahlte Phosphor in ein Metallschälchen gefüllt werden, das direkt oder indirekt geheizt wird. Als Detektor für das ausgesandte Thermolumineszenzlicht wird ausschließlich der PSEV verwendet. Die Messung der Lichtsumme der Thermolumineszenz erfolgt bei einfachen Dosimeterauswertgeräten durch Aufzeichnung der Glowkurve mit einem Schreiber und anschließender graphischer Integration oder bei Geräten für Routinemessungen durch elektronische Integration mit digitalen Integratorschaltungen. LiF-Thermolumineszenzdosimeter haben eine lineare Dosischarakteristik (= ausgeleuchtete Lichtsumme in Abhängigkeit von der Dosis) bis etwa 10^3 R und sind wiederholt verwendbar. Die untere Nachweisgrenze wird durch die Daten des Phosphors und der Auswerteapparatur bestimmt und liegt bei 1 mR. Die Thermolumineszenzdosimeter werden hauptsächlich zu Dosismessungen in der Strahlenmedizin und Strahlenbiologie verwendet. Besonders gut ist hierfür LiF geeignet, da es sich dank seiner Zusammensetzung aus Atomen niedriger Ordnungszahl weitgehend gewebeäquivalent verhält.

9.3.3. Zubehör

1 Auswerteinrichtung für Thermolumineszenzdosimeter mit Schreiberanschluß zum Aufzeichnen der Glowkurven
1 ^{60}Co-Bestrahlungsanordnung (etwa 200 mCi)
1 punktförmige ^{60}Co-γ-Quelle mit genau bekannter Aktivität (etwa 10 mCi)
LiF-Pulver für die Zwecke der Thermolumineszenzdosimetrie, Dosimeterkapseln, Abfülleinrichtung
1 Stoppuhr

9.3.4. Arbeitsanleitung

LiF-Pulver wird mit γ-Strahlung bestrahlt und anschließend mit Hilfe des Auswertgerätes die Glowkurve aufgeschrieben. Mehrere Polyäthylenkapseln werden mit LiF-Pulver gefüllt. Diese Kapseln werden verschiedene Zeiten in einer ^{60}Co-Bestrahlungseinrichtung der γ-Strahlung ausgesetzt. Nach der Bestrahlung wird das LiF-Pulver aus den Polyäthylenkapseln in Auswertschälchen umgefüllt und die ausgeleuchtete Lichtsumme gemessen. Man stellt die ausgeleuchtete Lichtsumme als Funktion der Bestrahlungsdauer graphisch dar. Eine kleine Anzahl von LiF-Thermolumineszenzdosimetern wird anschließend mit der punktförmigen ^{60}Co-Standardquelle bestrahlt. Die Bestrahlungszeit und der Abstand werden so gewählt, daß nach der Beziehung (9.3) eine Dosis im Bereich von 20 bis 50 R erzielt wird. Die mit bekannter Dosis bestrahlten Dosimeter werden ausgewertet und dienen zur Kalibrierung der vorher benutzten Bestrahlungseinrichtung.

9.3.5. Beispiel

100 mg LiF-Pulver wurden mit etwa 500 R ^{60}Co-γ-Strahlung bestrahlt und die Glowkurve aufgeschrieben (Abb. 86). Der verwendete Phosphor besitzt ein ausgeprägtes Glowmaximum bei 200 °C und nur zwei unbedeutende Vormaxima

Abb. 86
Glowkurve eines LiF-Speicherphosphors

geringer Intensität, so daß er gut für die Zwecke der Thermolumineszenzdosimetrie geeignet ist.

30 mit LiF-Pulver gefüllte Polyäthylenkapseln wurden in Gruppen von je drei Dosimetern verschieden lange in gleicher Geometrie mit einer 200-mCi-^{60}Co-γ-Quelle bestrahlt. Die Abb. 87 zeigt die ausgeleuchtete Lichtsumme als Funktion der Bestrahlungszeit. Bis zu einer Bestrahlungszeit von 30 min ist Linearität zu beobachten.

Eine kleine Anzahl von LiF-Thermolumineszenzdosimetern wurde anschließend mit einer ^{60}Co-Standardquelle mit einer genau bekannten Dosis von 40 R bestrahlt. Das mit einer digitalen Anzeige versehene Auswertgerät zeigte hierfür eine Lichtsumme von 400 Impulsen an, d. h., 1 R $\triangleq$ 10 Impulse. Mit diesem Wert kann eine Kalibrierung der vorher benutzten Bestrahlungseinrichtung vorgenommen werden. Für den linearen Bereich der in Abb. 87 dargestellten Kurve gilt:

$$1 \text{ min} \triangleq 167 \text{ Impulsen} \triangleq 16{,}7 \text{ R}.$$

Abb. 87
Ausgeleuchtete Lichtsumme von LiF-Dosimetern als Funktion der Bestrahlungszeit (^{60}Co-γ-Strahlung)

9.4. Messung hoher Gamma-Strahlungsdosen mit dem Fricke-Dosimeter

9.4.1. *Aufgabenstellung*

Mehrere mit Dosimeterlösung gefüllte Bestrahlungsampullen sind verschiedene Zeiten der Strahlung einer starken ^{60}Co-Quelle auszusetzen. Die gebildete Eisen-(III)-Konzentration ist spektrophotometrisch zu messen und die Energiedosis in rad zu berechnen.

9.4.2. Grundlagen [1], [10]—[12]

Der Einsatz starker Strahlungsquellen (Therapiegeräte, Hochleistungsröntgenröhren, Beschleuniger, Kernreaktoren und Bestrahlungsanlagen) und die damit verbundenen Fragen der Dosimetrie erfordern einfach anwendbare und genaue Dosimeter. Während die üblichen physikalischen Methoden der Dosimetrie in extrem starken Strahlungsfeldern versagen, haben hier die chemischen Dosimeter eine große Bedeutung erlangt. Das bekannteste chemische Dosimeter ist das von Fricke und Morse entwickelte Ferrosulfatdosimeter. Es beruht auf der Oxydation von Eisen(II)- zu Eisen(III)-Ionen unter dem Einfluß ionisierender Strahlung. Bestrahlt man eine luftgesättigte Ferrosulfatlösung, so entstehen aus dem Eisen(II) der Dosis proportionale Eisen(III)-Mengen. Die Oxydation der Eisen(II)-Ionen verläuft nach folgendem Reaktionsmechanismus:

$$H_2O \rightarrow H + OH, \tag{1}$$

$$H_2O \rightarrow {}^1/_2\, H_2 + {}^1/_2\, H_2O_2, \tag{2}$$

$$Fe^{2} + OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-, \tag{3}$$

$$H + O_2 \rightarrow HO_2, \tag{4}$$

$$Fe^{2+} + HO_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-, \tag{5}$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2, \tag{6}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-, \tag{7}$$

$$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-. \tag{8}$$

Nach neueren Messungen beträgt der G-Wert[1]) für die Oxydation von Eisen(II) durch ^{60}Co-γ-Strahlung:

$$G = (15{,}6 \pm 0{,}5).$$

Dieser Wert gilt aber nur für Lösungen, die mit Sauerstoff gesättigt sind, da bei Abwesenheit von O_2 die für die Oxydation des Eisens notwendige HO_2-Bildung ausbleibt (Reaktion 4).

Zusammensetzung des Dosimeters:

10^{-3} Mol/l Fe(II)-Salz, z. B. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\, H_2O$

10^{-3} Mol/l NaCl

0,4 Mol/l H_2SO_4

bidestilliertes Wasser.

Die gebildete Eisen(III)-Konzentration kann durch Extinktionsmessungen bei 3040 Å direkt spektrophotometrisch bestimmt werden. Die Extinktion E_λ wird gemäß

$$E_\lambda = -\lg D = \lg \frac{I_0}{I} \tag{9.6}$$

[1]) Die Anzahl der pro 100 eV absorbierter Energie beeinflußten Ionen, Moleküle oder chemischen Bindungen bezeichnet man als G-Wert der strahlenchemischen Reaktion.

mit

D = optische Durchlässigkeit;
I_0 = durch das reine Lösungsmittel hindurchtretende Lichtintensität;
I = durch die Lösung hindurchtretende Lichtintensität

gemessen. Die Konzentration des gebildeten dreiwertigen Eisens ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda c d. \tag{9.7}$$

Es bedeuten:

ε_λ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Fe(III) (2120 ± 20) l/Mol cm bei 21 °C und 3040 Å;
c = Konzentration der Lösung in Mol/l;
d = Schichtdicke der Lösung in cm.

Für die Berechnung der Energiedosis gilt:

$$D = 9{,}65 \cdot 10^8 \frac{\Delta c}{\varrho G} \text{ rad} \tag{9.8}$$

mit

Δc = durch die Bestrahlung gebildete Fe(III)-Konzentration in Mol/l;
ϱ = Dichte der Dosimeterlösung, 1,024 g/cm³ für 0,4 m H_2SO_4;
G = 15,6 [1/100 eV^{-1}].

Die Konzentrationsänderung Δc kann noch durch das Lambert-Beersche Gesetz (9.7) ausgedrückt werden, so daß sich für die Berechnung der Energiedosis ergibt:

$$D = 9{,}65 \cdot 10^8 \frac{(E_\lambda - E_{\lambda 0})}{\varepsilon_\lambda \varrho G d} \text{ rad}. \tag{9.9}$$

$E_{\lambda 0}$ und E_λ bedeuten dabei die Extinktion der Dosimeterlösung vor und nach der Bestrahlung. Dieses Dosimeter eignet sich besonders gut für den Dosisbereich von 2000 bis 10000 rad.

9.4.3. *Zubehör*

Dosimeterlösung
mehrere Bestrahlungsampullen
1 Spektrophotometer mit Zubehör (Quarzküvetten, $d = 1$ cm)
1 starke ^{60}Co-Quelle (z. B. 30 Ci)
1 Stoppuhr

9.4.4. *Arbeitsanleitung*

Mehrere mit Dosimeterlösung gefüllte Bestrahlungsampullen werden verschieden lange der γ-Strahlung einer starken ^{60}Co-Quelle ausgesetzt. Nach der Bestrahlung erfolgt die Messung der Extinktion E_λ der Lösungen mit einem Spektrophotometer bei der Wellenlänge 3040 Å. Auf die gleiche Weise wird auch die Extinktion $E_{\lambda 0}$ der unbestrahlten Dosimeterlösung ermittelt. Die Berechnung der Energiedosis erfolgt nach der Beziehung (9.9).

9.4.5. *Beispiel*

Abb. 88 Gebildete Fe(III)-Konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (^{60}Co-γ-Strahlung)

Jeweils sechs mit Dosimeterlösung gefüllte Quarzampullen wurden verschieden lange mit der γ-Strahlung einer 30-Ci-^{60}Co-Quelle bestrahlt. In der Abb. 88 ist die nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnete Fe(III)-Konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit dargestellt. Die gebildete Fe(III)-Konzentration wächst linear mit der Bestrahlungszeit an. Nach Verbrauch des in der Lösung enthaltenen Luftsauerstoffs verläuft die Oxydation zwar immer noch proportional, aber mit einem G-Wert kleiner als 15,6 (Knick im Kurvenverlauf). Nach der obigen Beziehung ergibt sich für eine Bestrahlungszeit von 20 min aus den gemessenen Extinktionen E_λ = 0,914 und $E_{\lambda 0}$ = 0,064 eine Energiedosis von

$$D = 9{,}65 \cdot 10^8 \frac{(0{,}914 - 0{,}064)}{1{,}024 \cdot 2120 \cdot 15{,}6 \cdot 1}$$

$$D = 2{,}42 \cdot 10^4 \text{ rad}.$$

9.5. Bestimmung von hohen Gamma-Strahlungsdosen mittels der viskosimetrischen Plexiglasdosimetrie

9.5.1. *Aufgabenstellung*

Mit Hilfe von Plexiglas (Polymethylmethacrylat, PMMA), das durch energiereiche Strahlung abgebaut wird, ist die durch Bestrahlung mit einer starken ^{60}Co-Quelle erhaltene Energiedosis auf viskosimetrischem Wege zu bestimmen.

9.5.2. Grundlagen [11]—[13]

Die Messung hoher Strahlungsdosen erfolgt sehr vorteilhaft mit Kunststoffen, da diese dank ihrer Zusammensetzung aus Elementen niedriger Ordnungszahl häufig die erwünschte Luftäquivalenz besitzen. Bei der Bestrahlung mit energiereicher Strahlung ändern sich ihre mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften. Da diese Veränderungen erst bei Dosen größer als 10^5 rad deutlich werden, lassen sich Kunststoffdosimeter besonders in intensiven Strahlungsfeldern einsetzen. Die in bestrahlten Kunststoffproben ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse sind recht verwickelt. Primär erfolgt in jedem Fall eine Anregung oder Ionisierung, die schließlich zum Bruch der Hauptkette oder zum Herausschlagen von H-Atomen führt. Es entstehen dabei chemisch sehr aktive Radikale, die bestrebt sind, sich abzusättigen. Freigesetzte Wasserstoffatome lagern sich zu Molekülen zusammen. Molekularer Wasserstoff oder auch Methan diffundieren aus den bestrahlten Kunststoffproben heraus. Bei allen strahleninduzierten Prozessen spielt auch der in kleinen Mengen im Bestrahlungsgut gelöste Sauerstoff eine wichtige Rolle, da er zur Bildung sauerstoffhaltiger Radikale Anlaß gibt. Bei der Bestrahlung von Polymethylmethacrylat (PMMA, handelsübliche Bezeichnung Plexiglas oder Piacryl) überwiegt der Prozeß der Hauptkettenspaltung, d. h., die Makromoleküle des PMMA werden zu kürzeren Molekülen abgebaut, und das mittlere Molekulargewicht wird kleiner. PMMA ist in Benzol löslich. Während in einer Benzollösung von unbestrahltem Plexiglas nahezu gleichgroße, sehr lange Moleküle vorliegen, befinden sich in einer Lösung der bestrahlten Substanz, je nach der absorbierten Strahlendosis mehr oder weniger aufgespaltene, kürzere Moleküle. Nach dem Viskositätsgesetz von Staudinger ist die „Zähigkeit" einer Lösung fadenförmiger, unverzweigter Kettenmoleküle außer von der Konzentration, dem Lösungsmittel und der Temperatur noch vom Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad abhängig. Nach der Theorie des Abbaues von linearen Hochpolymeren durch Hauptkettenspaltung erhält man für die Bestrahlung von PMMA mit γ- oder Reaktorstrahlung folgenden Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Strahlungsdosis:

$$D = 1{,}2\cdot 10^6 \left(\frac{1}{\overline{M}_b} - \frac{1}{\overline{M}_u}\right) \text{Mrad}. \tag{9.10}$$

Es bedeuten:

$\overline{M}_b$ = mittleres Molekulargewicht nach der Bestrahlung;
$\overline{M}_u$ = mittleres Molekulargewicht vor der Bestrahlung.

Die mittleren Molekulargewichte werden einer empirisch gefundenen Kurve (Abb. 89) entnommen, die den Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl Z_η und dem Molekulargewicht von PMMA wiedergibt. Es gilt:

$$Z_\eta = \frac{\frac{\eta_{\mathrm{sp}}}{c}}{1 + 0{,}28\,\eta_{\mathrm{sp}}}\,\frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{g}}. \tag{9.11}$$

Die spezifische Viskosität η_{sp} ergibt sich aus der Beziehung

$$\eta_{\mathrm{sp}} = \frac{t_L}{t_{LM}} - 1. \tag{9.12}$$

Hierbei sind:

t_L = Durchlaufzeit der Lösung durch das Viskosimeter;
t_{LM} = Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels durch das Viskosimeter;
c = Konzentration der Lösung.

Abb. 89 Viskositätszahl Z_η in Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht $\bar{M}$ für PMMA

Im Dosisbereich von 10^5 bis 10^8 rad ist die Änderung des Molekulargewichts von bestrahltem PMMA der Dosis proportional.

9.5.3. *Zubehör*

Plexiglasproben in Form von Drehspänen
1 Meßkölbchen (25 ml)
Benzol (reinst oder p. a.)
1 kleine Fritte (G2 oder G3)
1 Gummiball (Handaspirator) mit kleiner Fritte (G2 oder G3)
1 Viskosimeter nach OSTWALD
1 Thermostat
1 Thermometer
2 kleine Bechergläser
1 Stoppuhr
1 Fortunapipette (10 ml)
1 starke ^{60}Co-Quelle

9.5.4. *Arbeitsanleitung*

In ein 25-ml-Meßkölbchen werden etwa 100 mg bestrahlte PMMA-Späne eingewogen und mit etwa 10 ml Benzol übergossen und mindestens 10 Stunden stehengelassen. Die Lösungsgeschwindigkeit ist nicht sehr groß. Nachdem die

Späne vollständig gelöst sind, wird das Kölbchen bis genau zur Eichmarke gefüllt und geschüttelt. Von dieser Lösung sind 10 ml abzupipettieren und durch die kleine Fritte in den weiten Schenkel des Viskosimeters (Abb. 90) zu füllen. Mit Hilfe des Druckballes wird nun die Flüssigkeit in den anderen Schenkel mit der Kapillare gedrückt. Die Verwendung von Fritten ist unbedingt ratsam, damit die Kapillare nicht durch Staubteilchen verstopft bzw. verengt wird. Nach dem Füllen des Viskosimeters ist dieses mit umgekehrten Bechergläschen abzudecken. Ist die Lösung drei- bis viermal durch die Kapillare gelaufen, kann mit der Messung begonnen werden. Es wird die Zeit gestoppt, die der Flüssigkeitsspiegel braucht, um von der oberen Marke m_1 zur unteren Marke m_2 zu gelangen. Diese Messung wird mehrmals wiederholt, und die gemittelte Durchlaufzeit wird zur Berechnung verwendet. Bevor neue Lösung in das Viskosimeter gefüllt wird, muß dieses gründlich mit Benzol oder Chloroform gereinigt werden.

m_1

m_2

Abb. 90 Viskosimeter nach OSTWALD

9.5.5. *Beispiel*

Eine PMMA-Probe wurde 12 Stunden der γ-Strahlung einer 1000-Ci-^{60}Co-Quelle ausgesetzt. Anschließend wurde die Probe zerspant und in einem 25-ml-Meßkölbchen in Benzol gelöst. Die Einwaage betrug 0,1012 g und somit die Konzentration $c = (0{,}1012/25)$ g/ml. Am Viskosimeter ergaben sich für die Durchlaufzeiten t_L von fünf Lösungsproben folgende Werte:

71,6 s
71,5 s
71,6 s
71,4 s
71,5 s

$t_L =$ 71,5 s.

Die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels betrug $t_{LM} = 61{,}2$ s. Für die spezifische Viskosität η_{sp} folgt

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{t_L}{t_{LM}} - 1 = \frac{71{,}5}{61{,}2} - 1 = 0{,}166;$$

daraus berechnet man die Viskositätszahl Z_η zu

$$Z_\eta = \frac{\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}}{1 + 0{,}28\,\eta_{\text{sp}}} = \frac{0{,}166 \cdot \frac{25}{0{,}1012}}{1 + 0{,}28 \cdot 0{,}166} = 39{,}2\,\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}.$$

Aus Abb. 89 entnimmt man für $Z_\eta = 39{,}2$ ein mittleres Molekulargewicht $\bar{M}_b = 1{,}1 \cdot 10^5$. In gleicher Weise wurde das mittlere Molekulargewicht der unbestrahlten PMMA-Lösung zu $\bar{M}_u = 2{,}9 \cdot 10^6$ ermittelt. Aus diesen Werten ergibt sich die Energiedosis gemäß der Beziehung (9.10) zu

$$D = 1{,}2 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{1{,}1 \cdot 10^5} - \frac{1}{2{,}9 \cdot 10^6} \right)$$
$$= 10{,}5 \text{ Mrad}.$$

Literatur

[1] Hine, G. J., and G. L. Brownell (Editors): Radiation Dosimetry. New York 1956.
[2] Jaeger, R. G.: Dosimetrie und Strahlenschutz. Stuttgart 1959.
[3] Kiefer, H., und R. Maushart: Strahlenschutzmeßtechnik. Karlsruhe 1964.
[4] Minder, W.: Dosimetrie der Strahlungen radioaktiver Stoffe. Wien 1961.
[5] Aglinzew, K. K.: Dosimetrie ionisierender Strahlung. Berlin 1961.
[6] Rothe, H.: Kernenergie **7** (1964) 828.
[7] Becker, K.: Filmdosimetrie. Berlin 1962.
[8] Frank, M., und W. Stolz: Kernenergie **8** (1965) 541.
[9] Fowler, J. F.: Physics in Medicine and Biology **8** (1963) 1.
[10] Kabakchi, A. M., Ja. J. Lavrentovich und W. W. Penkovski: Chemische Dosimetrie ionisierender Strahlungen. Kiew 1963 (russ.).
[11] Stolz, W.: Isotopenpraxis **3** (1967) 77.
[12] Rexer, E., und L. Wuckel: Chemische Veränderungen von Stoffen durch energiereiche Strahlung. Leipzig 1965.
[13] Böttger, H. G. L.: Kernenergie **8** (1965) 349.

10. GRUPPE
DOSISLEISTUNGS- UND STRAHLENSCHUTZMESSUNGEN

Einführung [1]—[7]

Entsprechend den Definitionen der Energiedosis D und der Ionendosis J versteht man unter der Energiedosisleistung D_L und der Ionendosisleistung J_L die Differentialquotienten der Energiedosis bzw. Ionendosis nach der Zeit. Es gilt

$$D_L = \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} \quad \text{und} \quad J_L = \frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}t}. \tag{10.1}$$

Da die Energiedosis in rad und die Ionendosis in R angegeben wird, sind die Einheiten der entsprechenden Dosisleistungen z. B. rad/s und R/s. Als Einheiten

der Energiedosisleistung und der Ionendosisleistung können aber auch alle anderen Einheiten angewendet werden, die als Quotient aus einer zulässigen Energiedosis- bzw. Ionendosiseinheit und einer zulässigen Zeiteinheit gebildet werden.

Ist die Dosisleistung an einer Stelle in einem bestimmten Abstand von der Strahlungsquelle bekannt, so kann man die maximal zulässige Aufenthaltsdauer für eine Person berechnen, damit die maximal zulässige Dosis gerade noch nicht überschritten wird. Zur Dosisleistungsmessung eignen sich im Prinzip alle Strahlungsmeßgeräte mit integrierender Anzeige für die je Zeiteinheit auftreffenden direkt oder indirekt ionisierenden Strahlungsteilchen. Für die im Strahlenschutz gebräuchlichen Dosisleistungsmesser erfolgt die Eichung der Meßskala direkt in Röntgen je Zeiteinheit, wobei mehrere Meßbereiche vorteilhaft sind.

Die Arbeiten mit radioaktiven Strahlungsquellen sollen stets unter Ausnutzung sämtlicher Abschirmmöglichkeiten und sonstiger Schutzmaßnahmen durchgeführt werden. Um beim Arbeiten, vor allen Dingen mit offenen Präparaten, eine eventuelle radioaktive Verseuchung der Mitarbeiter sowie des Laboratoriums selbst festzustellen, müssen ständig gewissenhafte Kontrollen mit einem Strahlungsmeßgerät durchgeführt werden. Aufgetretene radioaktive Verseuchungen müssen mit chemischen Mitteln beseitigt werden.

10.1. Ermittlung der maximal zulässigen Aufenthaltsdauer in verschiedenen Abständen von einer Gamma-Strahlungsquelle

10.1.1. Aufgabenstellung

Mit einem Dosisleistungsmesser ist die Dosisleistung in verschiedenen Abständen von einer γ-Strahlungsquelle zu bestimmen. Die maximal zulässigen Aufenthaltsdauern für die betreffenden Abstände sind zu berechnen.

10.1.2. Grundlagen

Wie bereits in Aufgabe 9.1. behandelt, besteht zwischen der Dosis J und der Bestrahlungszeit t die Beziehung (9.3)

$$J = K_\gamma \frac{A\,t}{a^2},$$

wobei A die Aktivität der Quelle, a den Abstand und K_γ die Dosiskonstante bedeuten.

Bekannt ist ebenfalls die höchstzulässige Dosis für eine mit Strahlung arbeitende Person von 100 mR je Woche oder bei sechs Arbeitstagen je Woche 17 mR je Arbeitstag. Das bedeutet also, daß die maximale Aufenthaltsdauer je Arbeitstag in Stunden, $t = t_{\max}$, erreicht ist, sobald die Dosis $J = 17$ mR wird.

Hieraus ergibt sich für die maximale Aufenthaltsdauer t_{max} eine Proportionalität zum Quadrat des Abstandes a

$$t_{max} = k\,a^2. \qquad (10.2)$$

10.1.3. Zubehör

1 Dosisleistungsmesser

1 γ-Strahlungsquelle mit bekannter Aktivität (etwa 5 mCi) und bekannter Dosiskonstante.

10.1.4. Arbeitsanleitung

Ein geeichter Dosisleistungsmesser wird in verschiedene Abstände von einer γ-Strahlungsquelle gebracht, und die Dosisleistungen werden in R/h bzw. mR/h abgelesen.

Die maximalen Aufenthaltszeiten t_{max} in h je Arbeitstag können dann für die verschiedenen Abstände ermittelt werden. Die so erhaltenen Werte für t_{max} sind in der Form $t_{max} = f(a^2)$ graphisch aufzutragen.

Zur Kontrolle sind die maximalen Aufenthaltszeiten für die verschiedenen Abstände nach der Beziehung $t_{max} = ka^2$ zu berechnen. Die Proportionalitätskonstante ist aus der Beziehung (9.3) zu ermitteln. Die so berechneten Werte für t_{max} sind ebenfalls in der Form $t_{max} = f(a^2)$ in die experimentell gewonnene Kurve einzuzeichnen.

10.1.5. Beispiel

Ein Dosisleistungsmesser wurde in zehn verschiedene Abstände zwischen 10 cm und 100 cm von einem ^{60}Co-Präparat mit der Aktivität 6,83 mCi gebracht, und Dosisleistungen zwischen 1 R/h und 0,009 R/h wurden abgelesen. Die maximalen Aufenthaltszeiten je Arbeitstag (höchstzulässige Dosis 17 mR) wurden für die einzelnen Abstände berechnet und in der Form $t_{max} = f(a^2)$ in Abb. 91 graphisch dargestellt.

Zur direkten Berechnung der maximalen Aufenthaltszeiten t_{max} wurde zunächst die Größe k in Gleichung (10.2) ermittelt:

$$k = \frac{J}{K_\gamma A} = \frac{16}{1{,}35 \cdot 6{,}83}\, h\, m^{-2} = 1{,}735 \text{ h } m^{-2}.$$

Nach der Beziehung $t_{max} = ka^2$ wurden die maximalen Aufenthaltszeiten berechnet und ebenfalls in Abb. 91 eingetragen. Sie liegen über den gemessenen Werten (Streustrahlung).

Abb. 91 Maximale Aufenthaltsdauer je Arbeitstag in Abhängigkeit vom Abstand a zwischen Person und einer ^{60}Co-Strahlungsquelle mit der Aktivität 6,83 mCi
1: berechnete Kurve, 2: gemessene Kurve

10.2. Aufnahme von Isodosen

10.2.1. *Aufgabenstellung*

Die Isodosen um einen Container, in dem sich eine γ-Strahlungsquelle befindet, sind zu ermitteln.

10.2.2. *Grundlagen*

Für die Praxis ist es wichtig, die Dosisleistung an jeder Stelle eines Meßraums zu kennen, in dem sich eine radioaktive Strahlungsquelle befindet. Von dieser Größe hängt z. B. die maximal zulässige Aufenthaltsdauer (s. Aufgabe 10.1.) für eine Person an einer bestimmten Stelle dieses Raumes ab.

Handelt es sich um einen punktförmigen Strahler, so müßte die Dosisleistung J_L wegen

$$J_L = \frac{dJ}{dt} = f\left(\frac{1}{a^2}\right) \tag{10.3}$$

nur vom Quellenabstand a abhängen.

Die Orte, die von der Quelle den gleichen Abstand haben, sind somit auch Stellen gleicher Dosisleistung. Im Falle einer punktförmigen Quelle müßten z. B. alle in einer Ebene gelegenen Punkte gleicher Dosisleistung auf einem Kreis liegen, in dessen Mittelpunkt sich die Strahlungsquelle befindet.

Kurven gleicher Dosisleistung werden Isodosen genannt. In der Praxis ist die Dosisleistungsverteilung in einem Raum nicht ganz so einfach und oft nur empirisch zu ermitteln.

In den seltensten Fällen stehen exakt punktförmige Strahler zur Verfügung; oft befinden sich die Strahlungsquellen in Hülsen oder Containern, die keine absolut homogene Abschirmung nach allen Seiten garantieren. Befindet sich eine Quelle in der Nähe von Wänden oder anderen Materialien, die Streustrahlung hervorrufen, so entsteht hierdurch zusätzliche Sekundärstrahlung, und die Dosisleistung wird erhöht.

Sind die Isodosen im Arbeitsraum bekannt, so kann die Strahlenbelastung an jeder Stelle des Raumes berechnet werden.

Die Isodosen in einer Ebene erhält man, indem man z. B. die Dosisleistung als Funktion des Abstandes von der Strahlungsquelle in verschiedenen Richtungen bestimmt und anschließend die Orte gleicher Dosisleistung miteinander verbindet.

10.2.3. Zubehör

1 γ-Strahlungsquelle in einem Container
1 Drehtisch
1 Impulsdichtemesser mit Zählrohr
1 Dosisleistungsmesser

10.2.4. Arbeitsanleitung

Es ist die Isodosenverteilung in der Umgebung eines γ-Strahlers zu bestimmen, der sich in einem seitlich geschlitzten Container befindet.

Die γ-Strahlungsquelle wird in dem Container auf einem Drehtisch in die Drehachse gesetzt. In mindestens vier Abständen von der Quelle werden für verschiedene Drehwinkel die Dosisleistungen mit einem Dosisleistungsmesser oder genauer mit einem vorher geeichten Impulsdichtemesser bestimmt. Durch Drehung des Tisches werden die Werte in allen Richtungen in einer Ebene zwischen 0 und 180° in Abständen von 10 bis 20° gemessen (im Falle einer axialsymmetrischen Quellenanordnung und bei vernachlässigbarer Streustrahlung ist die Ausmessung der Winkel zwischen 180 und 360° nicht notwendig).

Nun werden die in den verschiedenen Richtungen erhaltenen Dosisleistungswerte (oder bei Verwendung eines Impulsdichtemessers auch die Zählraten nach Totzeitkorrektur) als Funktion des Abstandes in ein Diagramm eingetragen. Auf doppeltlogarithmischem Papier erhält man so eine Schar von Geraden, deren Parameter der Drehwinkel ist. Diesem Diagramm werden die Abstände für bestimmte Zählraten (Dosisleistungen) entnommen und auf Polarkoordinatenpapier eingetragen. Verbindet man in dem Polarkoordinatendiagramm die

Abstände gleicher Dosisleistung miteinander, so erhält man die gewünschten Isodosen.

Wie macht sich die Streustrahlung bemerkbar? Welche anderen Meßanordnungen können zur Aufnahme von Isodosen verwendet werden? In welchem Abstand vom Container liegt die Isodose für die maximal zulässige Dosis pro Arbeitswoche?

10.2.5. Beispiel

Die Isodosen um einen Container, in dem sich eine 5-mCi-^{60}Co-Quelle befand, wurden nach dem angegebenen Verfahren bestimmt. Es wurde mit einem Impulsdichtemesser gearbeitet, der zunächst mit einem Dosisleistungsmesser geeicht wurde. Die Eichung ergab, daß einer Dosisleistung von 3 mR/h eine korrigierte Zählrate von 11000 Imp/min entspricht.

Die Messung der Zählraten erfolgte in den Abständen 25 cm, 50 cm, 75 cm und 100 cm.

Der Drehtisch wurde in Stufen von 10° um insgesamt 180° gedreht.

Abb. 92 zeigt die Schar von Geraden $\log z = f(\log a)$, die gleichzeitig eine Bestätigung dafür ist, daß bei den ausgemessenen Entfernungen in der gegebenen Meßanordnung die Streuung durch die Umgebung keinen Einfluß hat; Kontrollmessungen in Abständen von 2 m und 3 m ergaben Zählraten, die wesentlich höher lagen, als nach Extrapolation der Geraden zu erwarten war.

Abb. 92
Zählraten z als Funktion des Abstandes a vom Container in verschiedenen Strahlungsrichtungen (Drehwinkel als Parameter)

Aus der erhaltenen Schar von Geraden wurden die Abstände für die Dosisleistungen $J_L = 20$; 15; 10; 7; 5; 2; 0,7; 0,6; 0,5; 0,2 und 0,1 mR/h in den verschiedenen Richtungen entnommen, in das Polarkoordinatendiagramm Abb. 93 eingetragen und die Isodosen gezeichnet.

Abb. 93 Isodosen um eine γ-Strahlungsquelle in einem seitlich geschlitzten Container

10.3. Abschirmung von Gamma-Strahlung durch Blei

10.3.1. Aufgabenstellung

Die zur Abschirmung von γ-Strahlung notwendige Schichtdicke von Blei ist für eine in bestimmtem Abstand befindliche Strahlungsquelle zu ermitteln, so daß die maximal zulässige Dosis nicht überschritten wird.

10.3.2. Grundlagen

Um beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen keine Strahlenschädigungen zu erleiden, muß die gesetzlich festgelegte, maximal zulässige Dosis unbedingt eingehalten werden. Auf jeden Fall muß immer mit der geringstmöglichen Aktivität gearbeitet werden, der Abstand zur Strahlungsquelle möglichst groß gewählt werden und die Arbeitszeit so kurz wie möglich bemessen werden.

Wird unter Einhaltung aller genannten Voraussetzungen die maximal zulässige Dosis überschritten, so bleibt noch die Möglichkeit, Absorberschichten zwischen Strahlungsquelle und Person einzuschieben. Die Wahl des Materials und der Schichtdicke richtet sich dabei nach der Strahlungsart, der Energie und der Aktivität der Quelle. Für γ-Strahlung sind schwerere Materialien (Eisen, Blei, Beton), für β-Strahlung (zur Verhütung von Bremsstrahlung) leichtatomige Stoffe geeignet (Plexiglas, Kunststoff, Glas, Wasser).

Die gesetzlich festgelegte, maximal zulässige Dosis beträgt für Personen, die mit radioaktiven Stoffen arbeiten, 100 mR pro Woche. Rechnet man mit 17 mR je Arbeitstag, so darf während eines achtstündigen Arbeitstages die Dosisleistung am Arbeitsplatz 2 mR/h nicht übersteigen.

Wird eine γ-Strahlungsquelle durch eine Absorberschicht aus Blei der Dicke x abgeschirmt, so berechnet sich die Dosisleistung J_L im Abstand a nach der Beziehung

$$J_L = K_\gamma \frac{A}{a^2} e^{-\mu x}, \tag{10.4}$$

wobei A die Aktivität der Strahlungsquelle und μ den linearen Schwächungskoeffizienten von Blei bedeutet.

10.3.3. *Zubehör*

1 γ-Strahlungsquelle
1 Dosisleistungsmesser
verschiedene Bleiabsorber

10.3.4. *Arbeitsanleitung*

Es wird zunächst die Änderung der Dosisleistung in mehreren definierten Abständen von einem γ-Strahlungspräparat gemessen, wenn verschieden dicke Bleischichten zwischen Strahlungsquelle und Dosisleistungsmesser gebracht werden. Auf diese Weise wird für bestimmte Abstände zwischen Dosisleistungsmesser und Strahlungsquelle die Dosisleistung in Abhängigkeit von der Dicke der Bleischicht ermittelt. Für die Dosisleistung J_L im Abstand $a = a_0$ gilt nach Formel (10.4)

$$J_L = K_\gamma \frac{A}{a_0^2} e^{-\mu x}$$

oder

$$J_L = C e^{-\mu x},$$

wenn

$$C = K_\gamma \frac{A}{a_0^2}$$

gesetzt wird. Die graphische Darstellung in der Form $\log J_L = f(x)$ ergibt eine Gerade. Aus dem Diagramm kann diejenige Schichtdicke von Blei entnommen werden, die notwendig ist, damit die Dosisleistung in der betreffenden Entfernung von der γ-Strahlungsquelle 2 mR/h nicht übersteigt.

Anschließend werden die für mehrere verschiedene Abstände a ermittelten notwendigen Bleidicken x als Funktion $x = f(\log a)$ graphisch dargestellt. Es ergibt sich eine Gerade (warum ?). Wie groß ist der Anstieg dieser Geraden ?

10.3.5. Beispiel

Die Messungen wurden mit einer ^{60}Co-Quelle der Aktivität 6,8 mCi durchgeführt. Die Strahlungsquelle befand sich dabei in einem Bleikollimator, so daß ein gut gebündelter Strahl ausgeblendet werden konnte. Die Dosisleistung in Abhängigkeit von der Bleischichtdicke wurde für acht Abstände zwischen Dosisleistungsmesser und Strahlungsquelle im Bereich von 30 bis 130 cm gemessen. Die Meßergebnisse wurden als $\log J_L = f(x)$ in Abb. 94 dargestellt. Aus dem

Abb. 94 Dosisleistung über der Bleischichtdicke x für verschiedene Abstände a zwischen Strahlungsquelle und Dosisleistungsmesser

Diagramm wurden für die verschiedenen Abstände die zur ausreichenden Abschirmung der γ-Strahlung erforderlichen Bleidicken entnommen und in Abb. 95 als Funktion $x = f(\log a)$ eingetragen. Der Anstieg der Geraden wurde zu 0,754 cm

Abb. 95
Bleidicken für ausreichende Abschirmung der γ-Strahlung des ^{60}Co bei verschiedenen Abständen a zur Quelle

berechnet, daraus läßt sich der lineare Schwächungskoeffizient von Blei für die γ-Strahlung des ^{60}Co zu $\mu = 0{,}61\ \mathrm{cm}^{-1}$ berechnen.

10.4. Abschirmung von Beta-Strahlung unter Berücksichtigung der entstehenden Bremsstrahlung

10.4.1. *Aufgabenstellung*

Die in verschiedenen Materialien durch β-Strahlung entstehende Bremsstrahlung ist auf ihre Absorption in Blei zu prüfen, die linearen Absorptionskoeffizienten sind zu bestimmen.

Die Abschirmwirkung eines kombinierten Absorbers aus zwei Materialien sehr verschiedener Ordnungszahlen ist zu untersuchen.

10.4.2. *Grundlagen*

Treffen β-Teilchen auf einen Stoff auf, so treten sie sowohl mit den Hüllenelektronen als auch mit den Kernen der Atome des Stoffes in Wechselwirkung. Dabei verlieren sie durch eine Vielzahl von Wechselwirkungsprozessen allmählich ihre Energie; sie werden abgebremst. Die Energie wird zu einem großen Teil zur Anregung und Ionisation der getroffenen Atome verbraucht. Im Falle der Ionisation werden Hüllenelektronen herausgeschlagen. Handelt es sich dabei um ein Elektron einer inneren Schale, so wird die Lücke durch ein weniger fest gebundenes Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird

als elektromagnetische Strahlung abgegeben. Diese Strahlung wird charakteristische Röntgenstrahlung genannt, da der freiwerdende Energiebetrag vom Bau des betreffenden Atoms abhängt.

Neben dieser charakteristischen Strahlung entsteht noch die sogenannte Bremsstrahlung infolge von Wechselwirkung der β-Teilchen mit den Coulomb-Feldern der Atome. Werden die β-Teilchen hierbei unelastisch gestreut, so wird die von den (gebremsten) β-Teilchen abgegebene Energie in Form von Photonen ausgesandt, und es entsteht eine kontinuierliche Röntgenstrahlung, die Bremsstrahlung, deren Energiewerte zwischen 0 und der maximalen Energie E_{max} des β-Strahlers liegen.

Die Röntgenbremsstrahlung tritt um so stärker in Erscheinung, je energiereicher der β-Strahler und je höher die Ordnungszahl Z des Absorbermaterials ist.

Das Verhältnis des Energieverlustes eines β-Teilchens pro Wegeinheit durch Strahlung $|\Delta E/\Delta x|_{\text{Strahlung}}$ zum Energieverlust pro Wegeinheit durch Ionisation $|\Delta E/\Delta x|_{\text{Ionisation}}$ kann annähernd durch folgende Gleichung angegeben werden:

$$\frac{\left|\frac{\Delta E}{\Delta x}\right|_{\text{Strahlung}}}{\left|\frac{\Delta E}{\Delta x}\right|_{\text{Ionisation}}} = \frac{(0{,}5 + E_{max})\,Z}{800}. \qquad (10.5)$$

Die Abschirmung der β-Teilchen selbst bereitet keine Schwierigkeiten, da sie einen Stoff, dessen Dicke größer als ihre maximale Reichweite ist, nicht durchdringen können (über den Zusammenhang zwischen maximaler Reichweite und maximaler Energie siehe Aufgabe 5.2.). Die Abschirmung der im Stoff entstehenden Bremsstrahlung, die sich auf jeden Fall bei Präparaten großer Aktivität bemerkbar macht, bereitet größere Schwierigkeiten.

Die optimale Abschirmung von β-Strahlung wird durch Kombination zweier verschiedener Absorbermaterialien erreicht. Die der Strahlenquelle zugewandte Schicht soll aus Material möglichst niedriger Ordnungszahl bestehen, deren Dicke etwas größer als die maximale Reichweite der β-Strahlung ist. In dieser Schicht werden die β-Teilchen restlos absorbiert; wegen der niedrigen Ordnungszahl entsteht dabei relativ wenig Bremsstrahlung. Diese Bremsstrahlung wird in der zweiten Schicht, die aus Material möglichst hoher Ordnungszahl bestehen soll, absorbiert. Die Dicke der zweiten Schicht richtet sich nach den Anforderungen, die an den Strahlenschutz gestellt werden. In radiochemischen Laboratorien, in denen größere Aktivitäten von β-Strahlern verarbeitet werden, verwendet man z. B. eine Abschirmung aus Plexiglas und Bleiglas.

10.4.3. Zubehör

1 β-Strahlungsquelle
1 Meßplatz mit γ-Szintillationszähler
verschiedene Materialien zur Erzeugung von Bremsstrahlung
(Paraffin, Al, Fe, Pb)
Pb-Absorberfolien

10.4.4. *Arbeitsanleitung*

Zwischen den Szintillationszähler und die β-Strahlungsquelle ist das auf Bremsstrahlung zu untersuchende Material (Paraffin, Aluminium, Eisen, Blei) zu bringen, dessen Schichtdicke so bemessen sein soll, daß die β-Strahlung gerade völlig absorbiert wird. Durch Einschieben von Pb-Absorberfolien zwischen Bremsstrahlmaterial und Szintillationszähler wird die Schwächung der Bremsstrahlung in Blei untersucht.

Aus den erhaltenen Schwächungskurven in Form von $\log z = f(x)$ wird die jeweilige Halbwertsdicke entnommen und der lineare Schwächungskoeffizient berechnet.

Um die abschirmende Wirkung einer Kombination aus zwei Absorbermaterialien verschiedener Ordnungszahlen zu zeigen, wird eine Kombination Blei—Paraffin ausgemessen, deren einzelne Dicken gleich der maximalen Reichweite des verwendeten β-Strahlers sind, wobei einmal das Paraffin und zum anderen das Blei der Strahlungsquelle zugewandt ist. Das Verhältnis der Zählraten beider Messungen ist zu ermitteln.

10.4.5. *Beispiel*

Die Messungen wurden mit einer 500-μCi-^{90}Sr/^{90}Y-Quelle durchgeführt. Als Materialien, in denen die Bremsstrahlung entsteht, wurden Paraffin, Aluminium, Eisen und Blei mit jeweils der Dicke verwendet, die der maximalen Reichweite von 1,1 g/cm^2 (maximale Reichweite der β-Strahlung des ^{90}Y) entspricht. Als Absorbermaterial diente stets Blei. Die gemessenen Werte sind in Abb. 96 eingetragen.

Abb. 96
Schwächung von ^{90}Sr/^{90}Y-Bremsstrahlung in Blei

Die linearen Schwächungskoeffizienten μ wurden für die verschiedenen Materialien aus den linearen Teilen der Schwächungskurven ermittelt und in Tabelle 11 zusammengestellt.

Zuletzt wurde die Strahlenschutzwirkung einer Schicht aus 16 mm Paraffin und 1 mm Blei in zwei Kombinationen untersucht. Dabei wurde folgendes Ergebnis erhalten:

Kombination *a)* Strahlungsquelle—Paraffin—Blei—Strahlungsdetektor,

Kombination *b)* Strahlungsquelle—Blei—Paraffin—Strahlungsdetektor.

Zählrate für Kombination *a)* (nach Subtraktion des Nulleffektes) = (6640 ± 80) Imp/min,

Zählrate für Kombination *b)* (nach Subtraktion des Nulleffektes) = (15939 ± 146) Imp/min.

Für die gegebene Meßanordnung ist die Abschirmwirkung von Kombination *a)* 2,4mal wirksamer als von Kombination *b)*.

Tabelle 11: Meßergebnisse

Bremsstrahl-material	Halbwertsdicke mm	μ cm^{-1}
Paraffin	27	2,6
Aluminium	31	2,2
Eisen	36	1,9
Blei	47	1,5

10.5. Abschirmung von Neutronen

10.5.1. Aufgabenstellung

Es ist die Wirksamkeit einer Paraffinabschirmung für Neutronen zu überprüfen, indem die Flußdichten der schnellen Neutronen und der langsamen Neutronen und die γ-Dosisleistung an der Oberfläche eines Paraffinblockes, der eine Neutronenquelle enthält, gemessen werden.

Der Radius einer Paraffinkugel ist zu berechnen, der erforderlich ist, um die Flußdichte der schnellen Neutronen einer Po-Be-Neutronenquelle von 10 Ci auf die maximal zulässige Flußdichte zu senken.

10.5.2. Grundlagen

Die Abschirmung von Neutronen erfolgt prinzipiell in zwei Stufen:

a) Abbremsung der schnellen Neutronen durch unelastische Streuung an schweren Kernen oder elastische Streuung an leichten Kernen,

b) Absorption der thermisch gewordenen Neutronen.

Trifft Neutronenstrahlung auf Materie, so wird die Primärstrahlung exponentiell geschwächt. Mit wachsender Schichtdicke des Mediums entsteht jedoch immer mehr Streustrahlung, so daß die Gesamtintensität und auch die Dosis nicht mehr rein exponentiell abnehmen. Für quantitative Berechnungen muß daher der sogenannte „Aufbaufaktor" (build up factor) berücksichtigt werden, der u. a. von der Schichtdicke abhängt und sehr schwierig zu bestimmen ist. Als besonders wirksam zur Abschirmung von Neutronen erweisen sich Schirme aus stark wasserstoffhaltigen Medien. Für solche Substanzen kann ein einfaches Näherungsverfahren zur quantitativen Bestimmung der schnellen Neutronen angegeben werden. Ein elastischer Stoß eines schnellen Neutrons mit einem Wasserstoffkern führt zu starker Energieabnahme und Richtungsänderung des Neutrons, so daß sich der Weg des Neutrons im Medium verlängert. Die Wahrscheinlichkeit für elastische Stöße mit Wasserstoffkernen wächst noch zusätzlich, da sich der Streuquerschnitt des Wasserstoffs für kleiner werdende Neutronenenergien erhöht. Das bedeutet, daß man ein Neutron, das *einen* Stoß mit einem Proton durchgeführt hat, als abgebremst betrachten kann. Die Intensität der schnellen Neutronen hinter einem nicht allzu dünnen, stark wasserstoffhaltigen Schirm wird daher vor allem durch die primären Neutronen bestimmt, so daß gilt:

$$I(x) = I_0 \, e^{-x/\lambda}, \tag{10.6}$$

wobei I_0 die Anfangsintensität, x die Schichtdicke und λ die „Relaxationslänge" ist. Für schnelle Neutronen einer Po-Be-Quelle ist $\lambda \approx 6{,}2$ cm in Paraffin und $\lambda \approx 7{,}2$ cm in Wasser.

Bei der Abschätzung der Dosisleistung hinter dem Schirm sind auch die gestreuten Neutronen zu berücksichtigen. Das geschieht in grober Näherung durch Einführung eines Aufbaufaktors B. Demnach gilt

$$J_L(x) = B \cdot J_{L0} \, e^{-x/\lambda}, \tag{10.7}$$

wobei J_{L0} die Dosisleistung bei $x = 0$ bedeutet. Für Po-Be-Quellen ist $B \approx 5$ in Wasser und Paraffin von 30 cm Dicke.

Die thermischen Neutronen können wirksam abgeschirmt werden, indem man die Moderatorsubstanz mit einem Stoff umgibt, der einen hohen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen besitzt.

Beim Einfang eines thermischen Neutrons durch einen Atomkern entsteht ein angeregter Zwischenkern, der unter Emission eines Teilchens bzw. von γ-Strahlung in den Grundzustand zurückkehrt (s. Aufgabe 7.2.).

Für Abschirmzwecke benötigt man Materialien mit großem Einfangquerschnitt, damit praktisch alle thermischen Neutronen absorbiert werden. Ein sehr guter Absorber für thermische Neutronen ist $^{113}_{48}$Cd mit einem Einfangquerschnitt $\sigma_{th} = 20000$ barn. $^{113}_{48}$Cd ist im natürlichen Isotopengemisch des Cadmiums zu 12,26% enthalten, natürliches Cadmium besitzt $\sigma = 3500$ barn. Bei der Reaktion $^{113}_{48}$Cd(n, γ)$^{114}_{48}$Cd entsteht eine sehr harte γ-Strahlung mit der maximalen Energie $E_\gamma = 9{,}05$ MeV, dadurch ergeben sich neue Abschirmprobleme. Cadmium wird trotzdem meistens verwendet, da schon ein Cd-Blech von 1 mm Stärke alle thermischen Neutronen mit $E_n < 0{,}5$ eV absorbiert. (Oberhalb $E_n = 0{,}5$ eV sinkt σ_{th} von $^{113}_{48}$Cd sehr rasch.) Die beim Einfang von thermischen Neutronen emittierte γ-Strahlung muß durch schwere Materialien abgeschirmt werden.

Stoffe mit hohem Einfangquerschnitt für thermische Neutronen sind außer $^{113}_{48}Cd$ noch $^{10}_{5}B$ ($\sigma_{th} = 3900$ barn, Häufigkeit im natürlichen Bor 18,8%) und $^{6}_{3}Li$($\sigma_{th} = 910$ barn, Häufigkeit im natürlichen Lithium 7,4%), die (n, α)-Reaktionen erleiden.

10.5.3. Zubehör

1 Aufbewahrungsbehälter für Neutronenquelle (Paraffinblock mit Cd-Wand)
1 Neutronenquelle
1 Hornyak-Zähler
1 BF_3-Zählrohr
1 Meßplatz mit Verstärker und Diskriminatorstufe
1 γ-Dosisleistungsmesser

10.5.4. Arbeitsanleitung

Eine Neutronenquelle ist in einem Paraffinblock, der mit Cd-Blech umgeben ist, unterzubringen. An der Oberfläche des Paraffinblocks und in mehreren Abständen sind an markanten Punkten Kontrollmessungen durchzuführen, indem

a) die Flußdichte der schnellen Neutronen mit einem Hornyak-Zähler,

b) die Flußdichte der thermischen Neutronen mit einem BF_3-Zählrohr,

c) die γ-Dosisleistung

ausgemessen werden. Die Ergebnisse sind zu diskutieren.

10.5.5. Beispiel

Die Messungen wurden an einem Paraffincontainer durchgeführt. Der Paraffinblock befand sich in einer Holzkiste, die innen mit einem dünnen Cd-Blech belegt war. Der Verschlußdeckel der Einstecköffnung für die Quelle an der Oberseite des Containers wurde während der Messung abgenommen. Der Paraffinschieber an der Vorderseite des Blocks war während der Messung herausgezogen. Die Neutronenquelle ($A = 10$ Ci Po) befand sich 20 cm von der hinteren Wand entfernt in 25 cm Höhe im Container. Die Messungen wurden an den folgenden fünf Stellen vorgenommen:

1. Meßstelle: an der Oberfläche direkt über der Einstecköffnung,
2. Meßstelle: an der Hinterwand in größtmöglicher Quellennähe,
3. und 4. Meßstelle: an den Seitenflächen in Höhe der Quelle,
5. Meßstelle: an der Vorderseite direkt vor der Schieberöffnung.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 12 bis 14 angegeben. Der Abstand a beim Messen wird von der Holzfläche, die den Paraffinblock umgibt, gerechnet.

Tabelle 12: Flußdichte der schnellen Neutronen, mit einem Hornyak-Zähler gemessen
(U_A = 1000 V, U_{Diskr} = 15 V, V = 62 db)

Meß-stelle	z min^{-1}		
	a = 6 cm	a = 12 cm	a = 30 cm
1	940	725	306
2	1204	848	357
3	682	444	257
4	595	413	203
5	893	670	321

Tabelle 13: Flußdichte der thermischen Neutronen, mit einem BF_3-Zählrohr gemessen
(U_A = 1800 V, U_{Diskr} = 21 V, V = 56 db)

Meßstelle	z min^{-1}		
	a = 5 cm	a = 12 cm	a = 30 cm
1	105	67	15
2	29	11	7
3	15	12	6
4	11	4	nicht gemessen
5	671	413	135

Tabelle 14: γ-Dosisleistung

Meßstelle	J_L mR/h			
	a = 0 cm	a = 10 cm	a = 20 cm	a = 30 cm
1	6,2	3,7	2,5	1,7
2	6,7	3,2	2,2	1,4
3	3,8	2,0	1,2	0,9
4	3,0	1,8	1,4	nicht gemessen
5	6,6	3,5	2,8	1,5

Diskussion der Meßergebnisse:

Tabelle 12 zeigt, daß noch relativ viele schnelle Neutronen die Paraffinabschirmung durchdringen. Die Zählraten über der Einstecköffnung, an der Hinter- und an der Vorderwand sind erwartungsgemäß höher als an den Seitenflächen, da die Paraffindicken zwischen der Neutronenquelle und den einzelnen Meßstellen recht unterschiedlich waren.

Tabelle 13 zeigt die guten Absorptionseigenschaften des Cadmiums bezüglich der thermischen Neutronen. Nur an der Einstecköffnung und an der Vorderseite, wo das Cadmiumblech entfernt worden ist, werden merkliche Zählraten gemessen.

Aus *Tabelle 14* ist zu ersehen, daß die γ-Dosisleistung an der Oberfläche des Containers beachtlich ist, aber mit wachsendem Abstand rasch abnimmt.

Berechnung des Radius einer Paraffinkugel, um die Flußdichte der schnellen Neutronen einer Po-Be-Neutronenquelle von $A = 10$ Ci auf die maximal zulässige Flußdichte 20 n cm^{-2}s^{-1} abzuschirmen:

$$1 \text{ Ci Po-Be emittiert } (1 \text{ bis } 3) \cdot 10^6 \text{ n s}^{-1}.$$

Für die Relaxationslänge schneller Neutronen im Paraffin gilt

$$\lambda = 6{,}2 \text{ cm}.$$

Im Innern der Kugel sollen sich keine luftgefüllten Hohlräume befinden. Dann kann für die schnellen Neutronen ein exponentielles Schwächungsgesetz verwendet werden:

$$I = I_0 \, e^{-r/\lambda}$$

mit r = Kugelradius.

Logarithmieren und Auflösen nach r ergibt

$$r = \lambda \ln \frac{I_0}{I_d}.$$

Es ist $I_0 = 10 \cdot (1 \text{ bis } 3) \cdot 10^6 \text{ n s}^{-1}$,

$$I_0 \approx 2 \cdot 10^7 \text{ n s}^{-1}$$

und

$$I_d = 4\pi r^2 \cdot 20 \text{ n s}^{-1}.$$

Damit wird

$$r = \lambda \ln \frac{2 \cdot 10^7}{20 \cdot 4\pi r^2}$$

oder

$$r + 2\lambda \ln r = \ln 7{,}96 \cdot 10^4,$$

$$r + 12{,}4 \ln r = 69{,}8.$$

Es ergibt sich als Näherungslösung $r \approx 28$ cm, d. h. eine Paraffinkugel mit einem Durchmesser von etwa 55 bis 60 cm ist zur Abschirmung nötig.

10.6. Feststellung einer radioaktiven Verseuchung und deren Dekontamination

10.6.1. Aufgabenstellung

Eine Arbeitsauflage (Kunststoffplatte) ist auf radioaktive Verseuchung zu prüfen. Eventuell kontaminierte Stellen sind zu lokalisieren, die Strahlungsart ist zu ermitteln, und eine Dekontamination ist durchzuführen.

10.6.2. Grundlagen

Beim Umgang mit offenen radioaktiven Substanzen besteht Verseuchungsgefahr. Radioaktive Lösung kann verspritzen, radioaktive Substanz kann als Gas, Dampf oder Staub entweichen, Zimmerluft kann hierdurch radioaktiv werden, die Kleidung und Körperteile (Hände!) können radioaktiv verunreinigt sein, und am Arbeitsplatz können neue Strahlungsquellen entstehen.

Jede radioaktive Verunreinigung muß verhindert oder so niedrig wie möglich gehalten werden, da sonst eine mögliche Inkorporation eine zusätzliche Strahlungsgefährdung bewirkt.

In der Luft beträgt die maximal zulässige Konzentration bei gemischter Verunreinigung innerhalb von Arbeitsräumen $10^{-6}\,\mu Ci/cm^3$, für Wasser werden $4 \cdot 10^{-9}\,\mu Ci/cm^3$ angegeben. Um gesundheitliche Gefährdungen der mit radioaktiven Substanzen arbeitenden Personen zu verhindern, ist deshalb eine regelmäßige Kontrolle von Arbeitsgeräten, Arbeitstischen, Fußböden usw. auf eventuelle Verseuchungen notwendig.

Diese Kontrolle kann grundsätzlich nach zwei Methoden durchgeführt werden:

a) Direkte Messung der zu prüfenden Oberflächen

Um den Ort einer Verseuchung festzustellen, tastet man die Fläche mit einem geeigneten Strahlungsdetektor ausreichender Empfindlichkeit ab. Eine Absorptionsmessung erlaubt dann Rückschlüsse auf die Art der Strahlung.

Für diese Kontrollmethode sind im Handel mehrere Geräte erschienen. Einige von ihnen zeigen nicht nur die Verseuchung als solche an, sondern sind geeignet, qualitative und quantitative Angaben über die Strahlung zu machen.

b) Durchführung von Wischtests

Dieses Verfahren wird hauptsächlich dann durchgeführt, wenn die zu erwartende Verseuchung so gering ist, daß sie beim Abtasten mit einem Strahlungsdetektor übersehen werden kann. Hierbei wird die zu prüfende Fläche systematisch mit feuchtem Fließpapier abgewischt; die so gewonnenen Proben werden einer Ausmessung unterzogen. Auf diese Weise wird eine Langzeitmessung ermöglicht, die auch geringste Verseuchungen anzeigt, die bei direkter Messung in der Nulleffektschwankung untergehen könnten.

Nicht anwendbar ist diese Methode, wenn die Verseuchung derart in den Untergrund eingedrungen ist, daß sie sich nicht abwischen läßt.

Ist eine Verseuchung festgestellt worden, so muß sie unverzüglich beseitigt werden. Die zu ergreifenden Maßnahmen richten sich nach der Größe der Kontamination und nach der Art des Strahlers. Bei größeren Verseuchungen ist es von Wichtigkeit, das Element bzw. die vorliegende Verbindung, welche beseitigt werden soll, zu kennen, um wirksame Methoden auswählen zu können.

Die erforderlichen Entseuchungsmaßnahmen reichen vom einfachen Abwischen mit angefeuchtetem Fließpapier über die Behandlung mit Säure, Lauge oder Komplexbildner (Citrat, Tartrat) bis zum mechanischen Abtragen der verseuchten Oberfläche bzw. der „Vernichtung“ des verseuchten Objekts.

10.6.3. Zubehör

1 Kunststoffplatte, die in eine Anzahl Felder (etwa 5×5 cm) unterteilt ist
Fließpapier

1 Meßanordnung für β- und γ-Strahlung
0,1 m HCl, destilliertes Wasser

10.6.4. *Arbeitsanleitung*

Die Kunststoffplatte wird Feld für Feld mit angefeuchteten Filterpapierblättchen (⌀ 1 cm) abgewischt (Handschuhe!). Das Abwischen geschieht, um ein Verschmieren von Aktivität in benachbarte Felder zu vermeiden, stets von außen nach innen. Die erhaltenen Proben werden ausgemessen und somit der Ort der Verseuchung lokalisiert. Durch Aufnahme von Absorptionskurven wird festgestellt, ob ein β- oder γ-Strahler vorliegt. Da im gegebenen Fall nur eine äußerst geringe Verseuchung vorliegt, kann die Dekontamination durch Abwischen der Aktivität vorgenommen werden. Dazu wird Fließpapier, das mit verdünnter Salzsäure angefeuchtet ist, verwendet. Das benutzte Papier kommt in den Abfallbehälter für aktive Stoffe. Nach dreimaligem Abwischen der verseuchten Felder wird ein erneuter Wischtest ausgeführt. Die Kontamination ist beseitigt, wenn die Ausmessung der betreffenden Proben nur noch den Nulleffekt ergibt.

10.6.5. *Beispiel*

Der durchgeführte Wischtest auf einer Vinidurplatte, deren Felder zum Teil verseucht waren, ergab folgendes Bild (Abb. 97):

I 12	II 13	III 14	IV 274	V 62
VI 11	VII 15	VIII 13	IX 914	X 16
XI 13	XII 14	XIII 12	XIV 15	XV 12

Abb. 97
Ergebnis der Prüfung einer Arbeitstischauflage

Die Felder IV, V und IX sind kontaminiert. Die Aufnahme einer Absorptionskurve ergab: Die Verseuchungen wurden durch β-Strahler verursacht.

Entseuchung der Felder IV, V und IX: Nach dreimaligem Abwischen, jeweils mit neuem Fließpapier, wurden folgende Zählraten gemessen:

Feld IV: 13 Imp/min,
Feld V: 16 Imp/min und
Feld IX: 58 Imp/min.

Der Nulleffekt wurde zu 14 Imp/min ermittelt, demzufolge sind die Felder IV und V dekontaminiert, während bei Feld IX das Verfahren wiederholt werden muß.

Das Ergebnis des erneuten Wischtests nach nochmaliger Entseuchung, 14 Imp/min, bestätigt nunmehr die Beseitigung der Kontamination.

Literatur

[1] Kiefer, H., und R. Maushart: Strahlenschutzmeßtechnik. Karlsruhe 1964.
[2] Jaeger, R. G.: Dosimetrie und Strahlenschutz. Stuttgart 1959.
[3] Gussew, N. G.: Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz. Berlin 1957.
[4] Rothe, H.: Kernenergie **7** (1964) 828.
[5] Lindackers, K. H.: Praktische Durchführung von Abschirmberechnungen. München 1962.
[6] Nachtigall, D.: Kerntechnik **8** (1966) 82.
[7] Wirtz, K., und K. H. Beckurts: Elementare Neutronenphysik. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1958.

IV. KAPITEL
ANWENDUNG RADIOAKTIVER NUKLIDE IN DER INDUSTRIE

11. GRUPPE
DURCHSTRAHLUNGSMESSVERFAHREN

Einführung [1]—[5]

Aus den Aufgaben der Gruppen 4 bis 7 ist das Verhalten ionisierender Strahlung bei der Wechselwirkung mit Stoff bekannt. In der 11. Gruppe werden Anwendungen radioaktiver Nuklide in der Industrie in Versuchen dargestellt, die im wesentlichen darauf beruhen, daß energiereiche Teilchen oder Quanten im Stoff mehr oder weniger stark abgebremst und absorbiert werden.

Allen Aufgaben dieser Gruppe liegt folgendes Meßprinzip zugrunde: Das Meßobjekt wird zwischen Strahlungsquelle und Detektor gebracht und dadurch die Intensität der Strahlung verringert.

Die Intensitätsänderung ist von der durchstrahlten Flächenmasse abhängig. Bei gleicher Flächenmasse ist die Intensitätsänderung um so größer, je energieärmer die β- oder γ-Strahlung ist. Man kann daher mit Hilfe von Durchstrahlungsmeßverfahren Flächenmassen, Dicken oder Dichten messen. Ferner besteht die Möglichkeit, andere Materialkonstanten auf diese Art indirekt zu messen, wenn zwischen ihnen und der Dicke oder Dichte ein funktioneller Zusammenhang besteht.

Außerdem wird die Änderung der Intensität von der Ordnungszahl des Meßobjekts beeinflußt. Wird als Strahlungsquelle ein β-Strahler verwendet, so ist der Massenabsorptionskoeffizient μ/ϱ für kleine und mittlere Ordnungszahlen nahezu konstant, nur für hohe Ordnungszahlen wird er etwas größer. Bei der Anwendung von γ-Strahlung kleiner Energie besteht eine große Ordnungszahlabhängigkeit, da die Schwächung hauptsächlich durch Photoeffekt erfolgt. Für γ-Strahlung größerer Energie ist sie geringer, und für Energien oberhalb 1,3 MeV ist fast keine Abhängigkeit vorhanden, denn die Schwächung erfolgt vorwiegend durch Compton-Effekt.

Tabelle 15 gibt einige häufig für Durchstrahlungsmessungen verwendete Radionuklide an. α-Strahlungsquellen werden in der Industrie nur in wenigen Fällen eingesetzt.

Als Detektoren dienen Geiger-Müller-Zählrohre, Ionisationskammern, Szintillationszähler und Röntgenfilme.

Der Vorteil der Durchstrahlungsmethode besteht darin, daß keine Berührung des Meßgutes erfolgt. Die geforderte Meßgenauigkeit kann in den meisten Fällen erreicht werden.

Tabelle 15: Die zur Dickenmessung gebräuchlichsten radioaktiven Strahlungsquellen

Radionuklid	Halbwertszeit	Strahlungsenergie MeV		Optimaler Anwendungsbereich mg/cm²
		β-Strahlung	γ-Strahlung	
^{35}S	87 d	0,156		1 ··· 6
^{45}Ca	164 d	0,258		2,5 ··· 15
^{85}Kr	10,3 a	0,672		15 ··· 90
^{204}Tl	4,0 a	0,766	0,376 (3%)	20 ··· 120
$^{90}Sr/^{90}Y$	27,7 a	2,27		100 ··· 600
$^{106}Ru/^{106}Rh$	1,0 a	3,53	0,51 (20%)	180 ··· 1000
^{170}Tm	127 d	0,968	0,084	1000 ··· 16000
^{192}Ir	74 d	0,675	0,14 ··· 1,16	9000 ··· 55000
$^{137}Cs/^{137}Ba$	26,6 a	1,18	0,66	11000 ··· 70000
^{60}Co	5,3 a	0,310	1,17; 1,33	15000 ··· 90000

11.1. Dickenmessung nach dem Beta-Durchstrahlungsverfahren

11.1.1. *Aufgabenstellung*

Die Dicke von Papier ist mit β-Strahlung verschiedener Energie zu messen. Dabei sollen Meßempfindlichkeit, Meßfehler und Anwendungsbereich der jeweiligen Strahlung diskutiert werden.

11.1.2. *Grundlagen* [6]

Die Gesetzmäßigkeiten der Absorption von β-Strahlung sind aus den Aufgaben der Gruppe 5 bekannt. Für die Absorption der β-Strahlung gilt annähernd das Exponentialgesetz

$$I_d = I_0\, e^{-\frac{\mu}{\varrho} d} \tag{11.1}$$

mit

I = Intensität der Strahlung,
μ/ϱ = Massenabsorptionskoeffizient und
d = Flächenmasse des absorbierenden Materials.

Bei der Dickenmessung wird gefordert, daß eine gegebene Flächenmasse d mit einer Meßgenauigkeit $\Delta d/d$ gemessen werden kann. Aus dieser Forderung lassen sich die geeignete Strahlungsquelle und deren notwendige Aktivität berechnen.

Die Meßempfindlichkeit E wird als Intensitätsänderung ΔI pro relative Flächenmassenänderung $\Delta d/d$ definiert. Es gilt

$$E = \frac{\Delta I}{\frac{\Delta d}{d}} = d \frac{\Delta I}{\Delta d}. \tag{11.2}$$

Für die Differenzenquotienten $\Delta I/\Delta d$ kann der Differentialquotient $\mathrm{d}I/\mathrm{d}d$ gesetzt werden. Die Meßempfindlichkeit ist dann

$$E = \frac{\Delta I}{\frac{\Delta d}{d}} = d \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}d}. \tag{11.3}$$

Aus der Gleichung (11.1) ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}d} = -\frac{\mu}{\varrho} I_0 \, \mathrm{e}^{-\frac{\mu}{\varrho}d}. \tag{11.4}$$

Damit kann E berechnet werden. Es ist

$$E = -\frac{\mu}{\varrho} d I_0 \, \mathrm{e}^{-\frac{\mu}{\varrho}d}. \tag{11.5}$$

Für $\frac{\mu}{\varrho} d = 1$ hat E ein Maximum. Wird festgelegt, daß E einen bestimmten Wert nicht unterschreiten soll, z. B.

$$\frac{E}{E_{\mathrm{opt}}} = \frac{1}{5},$$

so können die obere und die untere Grenze des Anwendungsbereiches berechnet werden, und es gilt

$$\frac{E_{\mathrm{Grenze}}}{E_{\mathrm{opt}}} = \frac{\mu}{\varrho} d_{\mathrm{Grenze}} \, \mathrm{e}^{1-\frac{\mu}{\varrho}d_{\mathrm{Grenze}}}.$$

Die Meßgenauigkeit der Anordnung hängt von den Fehlerquellen ab. Bei der Anwendung radioaktiver Nuklide spielt neben systematischen Fehlern der statistische Fehler eine große Rolle. Unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers kann die geeignete Strahlungsquelle und ihre Aktivität berechnet werden. Setzt man in die Beziehung (11.3) den Ausdruck

$$\Delta I_{\mathrm{stat}} = \sqrt{\frac{I}{t}}$$

ein, wobei t die Meßdauer ist, so ergibt sich

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{stat}} = \frac{1}{-\frac{\mu}{\varrho} d \sqrt{I_0 \, e^{-\frac{\mu}{\varrho} d}} \sqrt{t}}$$

$$= \frac{1}{-\sqrt{I_0 t}} \frac{e^{\frac{\mu}{\varrho} \frac{d}{2}}}{\frac{\mu}{\varrho} d}. \tag{11.6}$$

Berechnet man

$$\frac{d\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{stat}}}{d\frac{\mu}{\varrho}} \to 0, \text{ so ergibt sich } \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{opt}} = \frac{2}{d}.$$

Mit $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{opt}}$ wird aus Tabelle 15 der zu verwendende Strahler ausgesucht.

Die Berechnung der Aktivität erfolgt mit der Gleichung

$$A = \frac{1}{\eta \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2_{\text{stat}} \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)^2 d^2 \, e^{-\frac{\mu}{\varrho} d} \, t}, \tag{11.7}$$

wobei η der absolute Wirkungsgrad der Meßanordnung ist.

Während der statistische Fehler bei gegebener Meßzeit durch Vergrößerung der Aktivität verkleinert werden kann, lassen sich die im Meßsystem begründeten systematischen Fehler nicht vollkommen unterdrücken. Solche Fehler sind Instabilitäten der Registrieranordnung, Änderung der Geometrie, Temperatur, Luftfeuchtigkeit usw.

Für eine gegebene Meßanordnung wird unter Berücksichtigung von Preis, Halbwertszeit und $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{opt}}$ die Strahlungsquelle ausgewählt. Ihre Aktivität wird nach Beziehung (11.7) berechnet. Der statistische Fehler ist so festzulegen, daß er etwa genauso groß wie der systematische Fehler ist.

Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit werden häufig Kompensationsmethoden verwendet. Bei der Anwendung radioaktiver Nuklide sind die Methoden der Strahlungskompensation (Abb. 98) und der Spannungskompensation (Abb. 99) bekannt.

Die Strahlungskompensation kann nur bei Ionisationskammern verwendet werden. Durch entgegengesetzte Polarität zweier Ionisationskammern und symmetrischen Aufbau der Meßanordnung wird erreicht, daß der Ionisationsstrom i dann 0 ist, wenn beide Folien gleiche Flächenmasse besitzen. Der Abweichung der Folie d_{ist} vom Sollwert d_{soll} entspricht dann ein Ionisationsstrom i.

Bei der Spannungskompensation wird der am Arbeitswiderstand entstehende Spannungsabfall durch eine Gegenspannung kompensiert. Die eingestellte Gegenspannung entspricht dem Sollwert. Die Abweichung von $U = 0$ ist ein Maß für die Abweichung des Ist-Wertes der Folie d_{ist} vom Sollwert d_{soll}.

Die Methode der Strahlungskompensation ist aufwendiger, aber genauer als die der Spannungskompensation.

Abb. 98 Schaltbild für die Strahlungskompensation

Abb. 99 Schaltbild für die Spannungskompensation

11.1.3. *Zubehör*

1 Ionisationskammer mit Spannungskompensationseinrichtung und
1 Gleichspannungsverstärker
mehrere β-Strahlungsquellen
Papier als Absorbermaterial

11.1.4. *Arbeitsanleitung*

Die Absorptionskurven $I = f(d)$ für Papier sind mit den verschiedenen Strahlungsquellen aufzunehmen. Die Flächenmasse des Absorbermaterials (Papier) wird durch Wägung bestimmt. Die Intensität I_d bewirkt am Arbeitswiderstand einen Spannungsabfall, der mit der Gegenspannung U_g kompensiert wird. U_g wird gemessen und ist I_d proportional. Weiterhin ist für jede Messung ein ΔI zu ermitteln, das einer Lageänderung von $+4$ mm entspricht. Aus den Meßwerten wird $I_d = f(d)$ für drei Strahlungsquellen graphisch dargestellt. μ/ϱ kann dann abgelesen und die Kurven $E = f(d)$ für die drei Strahlungsquellen können berechnet und gezeichnet werden. Außerdem wird der Verlauf von $(\Delta d/d)_{stat} = f(d)$ für alle drei Strahlungsquellen berechnet und graphisch dargestellt. Zuletzt ist $\Delta I/I = f(d)$ für den methodischen Fehler: Lageänderung $+4$ mm, zu zeichnen.

11.1.5. *Beispiel*

Die Absorption der β-Strahlung von ^{85}Kr, $^{90}Sr/^{90}Y$ und $^{106}Ru/^{106}Rh$ in Papier wurde gemessen. Der Abstand a zwischen Strahlungsquelle und Detektor wurde so gewählt, daß U_g für $d = 0$ etwa 100 Skt. betrug. Für jede Flächenmasse wurden zwei Messungen bei a und $a + 4$ mm vorgenommen. Die Absorptions-

kurven sind in Abb. 100 dargestellt. Die Massenabsorptionskoeffizienten wurden zu

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)^{85}\mathrm{Kr} = 21\ \mathrm{cm^2\ g^{-1}},$$

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)^{90}\mathrm{Sr}/^{90}\mathrm{Y} = 4{,}6\ \mathrm{cm^2\ g^{-1}} \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)^{106}\mathrm{Ru}/^{106}\mathrm{Rh} = 2{,}1\ \mathrm{cm^2\ g^{-1}}$$

ermittelt.

Abb. 100 Absorptionskurven verschiedener β-Strahlungsquellen (Absorberpapier)

Die berechneten Werte für E/E_{opt} ergaben die in Abb. 101 dargestellten Kurven. Bis zu einer Flächenmasse von 80 mg/cm² ist ^{85}Kr und ab 280 mg/cm² ist ^{106}Ru/^{106}Rh empfindlicher als ^{90}Sr/^{90}Y.

Die Kurven

$$\left(\frac{\frac{\Delta d}{d}}{\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\min}}\right)_{\mathrm{stat}} = f(d)$$

wurden berechnet und in Abb. 102 dargestellt. Die Minima der Kurven liegen für

^{85}Kr	bei	75 mg/cm²,
^{90}Sr/^{90}Y	bei	300 mg/cm² und
^{106}Ru/^{106}Rh	bei	650 mg/cm²;

das entspricht angenähert dem theoretischen Wert $\mu/\varrho = 2/d$.

Abb. 101 Relative Meßempfindlichkeit $E/E_{\text{opt}} = (\mu/\varrho)\, d\, e^{\left(1 - \frac{\mu}{\varrho} d\right)}$ für verschiedene β-Strahlungsquellen in Abhängigkeit von der Flächenmasse

Abb. 102 Relativer statistischer Fehler

$$\left(\frac{(\Delta d/d)}{(\Delta d/d)_{\text{min}}}\right)_{\text{stat}} = \frac{2\, e^{\left(\frac{\mu}{\varrho}\frac{d}{2} - 1\right)}}{\frac{\mu}{\varrho} d}$$

für verschiedene β-Strahlungsquellen in Abhängigkeit von der Flächenmasse

Zuletzt wurde

$$\frac{\frac{\Delta I}{I}}{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\min}} = f(d)$$

gezeichnet (Abb. 103). Die Kurven entsprechen dem theoretischen Verlauf unter der Voraussetzung, daß $I = kI_0$ ist. Das kann bei der vorgenommenen Lageänderung angenommen werden.

Abb. 103 Relativer systematischer Fehler

$$\frac{(\Delta I/I)}{(\Delta I/I)_{\min}} = \frac{e^{(\mu/\varrho)\,d} - 1}{\frac{\mu}{\varrho}\,d}$$

für verschiedene β-Strahlungsquellen in Abhängigkeit von der Flächenmasse für $^{90}Sr/^{90}Y$ -o-o- gemessener Kurvenverlauf

11.2. Dickenmessung nach dem Gamma-Durchstrahlungsverfahren

11.2.1. Aufgabenstellung

Eine Einrichtung zur Messung der Dicke von Stahl ist zu eichen. Dabei ist der Einfluß der Divergenz der Strahlung zu untersuchen.

11.2.2. Grundlagen [2]—[4]

Die theoretischen Grundlagen für die γ-Dickenmessung sind aus der Aufgabe 6.1. zu entnehmen. In dieser Aufgabe soll der Einfluß der Divergenz der Strahlung untersucht werden. Aus Abb. 104 ist ersichtlich, daß die Strahlung je nach der Strahlenrichtung unterschiedliche Weglängen im Stahl zurücklegt und

Abb. 104
Einfluß der Divergenz auf die Schwächung der Strahlung

daher auch verschieden stark geschwächt wird. Die Gesamtschwächung der Strahlung, die von der Strahlungsquelle in Richtung Ionisationskammer ausgeht, ist also von der Geometrie der Meßanordnung abhängig (Abstand Strahlungsquelle—Ionisationskammer, Lage des Absorbers im Strahlungsfeld, Art der Kollimierung). Für die jeweilige Dickenmeßanlage muß daher eine Eichkurve aufgenommen werden.

11.2.3. Zubehör

1 Ionisationskammer mit Elektrometer
1 Kollimator
1 γ-Strahlungsquelle (^{60}Co)
Stahlplatten
Abschirmmaterial

11.2.4. Arbeitsanleitung

Die Meßanordnung wird nach Abb. 105 aufgebaut. Für verschiedene Stellungen a der Strahlungsquelle im Kollimator werden Schwächungskurven aufgenommen. Durch Verschieben der Strahlungsquelle läßt sich die Divergenz der

Abb. 105
Meßanordnung zur Bestimmung der Stahldicke durch Schwächungsmessung mit γ-Strahlung

Strahlung ändern. Die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Stahldicke wird für die verschiedenen Lagen der Strahlungsquelle graphisch dargestellt. Aus den Kurven ist der lineare Schwächungskoeffizient zu berechnen.

11.2.5. Beispiel

Nach dem Aufbau der Meßanordnung wurden für drei verschiedene Stellungen $a = 0$, $a = 5$ cm und $a = 12$ cm Schwächungskurven von ^{60}Co-γ-Strahlung in

Abb. 106 Schwächungskurven für ^{60}Co-γ-Strahlung in Stahl für verschiedene Abstände a

Stahl aufgenommen und in Abb. 106 graphisch dargestellt. Aus den Schwächungskurven wurden die linearen Schwächungskoeffizienten μ berechnet (Tab. 16).

Tabelle 16: Lineare Schwächungskoeffizienten für ^{60}Co-γ-Strahlung in Stahl für verschiedene Abstände

a cm	I_0 Skt.	μ cm^{-1}
0	660	0,308
5	200	0,330
12	70	0,381

11.3. Dichtemessungen

11.3.1. Aufgabenstellung

Die Dichteänderung von Gips durch Wasseraufnahme ist mittels γ-Strahlung zu messen. Der Einfluß der Streustrahlung auf die Meßgenauigkeit ist zu untersuchen.

11.3.2. Grundlagen [2]—[4]

Wie in der Einführung dargelegt ist, kann die Dichte von Stoffen unter der Voraussetzung gemessen werden, daß die Dicke des Materials während der Messung konstant bleibt. Das Meßprinzip der Dichtemessung unterscheidet sich nicht von dem der Dickenmessung. Die theoretischen Grundlagen sind in der Aufgabe 6.1. dargestellt.

Eine weitere Voraussetzung für die Dicken- bzw. Dichtemessung ist die Konstanz der Stoffzusammensetzung während der Messung. Bei der Dickenmessung ist diese Forderung meist erfüllt, während Dichteänderungen sehr häufig durch Änderungen der Stoffzusammensetzung bewirkt werden. Es muß daher die Abhängigkeit zwischen der Materialzusammensetzung und der Dichte berücksichtigt werden.

Der Zusammenhang zwischen Dichte und Materialzusammensetzung wird oft dazu ausgenutzt, aus Dichtemessungen Aussagen über den Anteil einzelner Stoffkomponenten zu gewinnen. Dazu wird energiearme γ-Strahlung verwendet, deren Schwächung stark von der effektiven Ordnungszahl abhängt.

11.3.3. Zubehör

1 Szintillationszähler mit NaJ(Tl)-Kristall
1 Meßverstärker
1 Zählgerät
1 γ-Strahlungsquelle (^{137}Cs)
Gipsplatten

11.3.4. Arbeitsanleitung

Das integrale Energiespektrum der γ-Strahlungsquelle wird mit einer Szintillationszähleranordnung gemessen. Dazu ist die Zählrate in Abhängigkeit von der Diskriminatorspannung aufzunehmen. Für diese Aufgabenstellung ist nur der obere Teil des Spektrums (Photopeak, Compton-Kante und ein Teil des Compton-Kontinuums) von Interesse. Die Kurve $z = f(U_D)$ wird differenziert und die Lage des Photopeaks und der Compton-Kante ermittelt. Die Diskriminatorspannungen für die Dichtemessungen werden so festgelegt, daß U_{D1} den gesamten Photopeak und U_{D2} außerdem einen Teil des Compton-Kontinuums erfaßt. Für

beide Diskriminatorspannungen sind Eichkurven zur Messung der Dichte von Gipsplatten aufzunehmen. Dazu wird zunächst die Dichte von getrockneten Gipsplatten durch Wägung und Berechnung des Volumens ermittelt und die dieser Dichte ϱ_{ohne} entsprechende Zählrate z_{ohne} gemessen. Durch mehrmaliges kurzzeitiges Eintauchen der Gipsplatten in destilliertes Wasser erhöht sich ihre Dichte. Die Zählraten werden für Platten verschiedener Dichte bei den Diskriminatorspannungen U_{D1} und U_{D2} ermittelt und die auf diese Art erhaltenen Meßwerte als Eichkurven graphisch dargestellt.

11.3.5. Beispiel

Bei der Arbeitsspannung des Szintillationszählers wurde das integrale Impulshöhenspektrum von ^{137}Cs aufgenommen und in Abb. 107 (Kurve 1) graphisch

Abb. 107 Integrales und differentielles Impulshöhenspektrum von ^{137}Cs-Strahlung
Kurve 1: Zählrate z als Funktion der Diskriminatorspannung U_D;
Kurve 2: $\Delta z = f(U_D)$, wobei Δz aus Kurve 1 entnommen ist
$\Delta z = z(U_D - 1\ V) - z(U_D + 1\ V)$

Abb. 108 Relative Zählrate in Abhängigkeit von der relativen Dichte von Gips für zwei Diskriminatorspannungen

dargestellt. Durch Differentiation erhält man das differentielle Impulshöhenspektrum (Kurve 2).

Zur Ermittlung der Eichkurven wurden $U_{D1} = 70$ V und $U_{D2} = 40$ V festgelegt und $z = f(\varrho)$ gemessen. Tabelle 17 enthält die Meßwerte, die in Abb. 108 normiert dargestellt sind. Durch Unterdrückung der Streustrahlung wird die Meßgenauigkeit um etwa 20% erhöht.

Tabelle 17: Meßprotokoll zur Messung der Dichte von Gips

m g	ϱ g/cm³	ϱ/ϱ_{ohne}	z min⁻¹	z/z_{ohne}
			Kanallage 70 V	
990	1,0254	1,000	23296 ± 23	1,000
1005	1,0408	1,015	22841 ± 23	0,980
1020	1,0562	1,030	22475 ± 22	0,964
1038	1,0644	1,048	22167 ± 22	0,952
1050	1,0880	1,061	22033 ± 22	0,946
1065	1,0921	1,076	21971 ± 22	0,943
			Kanallage 40 V	
990	1,0254	1,000	52277 ± 52	1,000
1005	1,0408	1,015	51746 ± 52	0,990
1020	1,0562	1,030	51223 ± 51	0,980
1038	1,0644	1,048	50673 ± 51	0,969
1050	1,0880	1,061	50196 ± 50	0,960
1065	1,0921	1,076	49972 ± 50	0,956

11.4. Gamma-Defektoskopie mit dem Film

11.4.1. *Aufgabenstellung*

Die Fehlererkennbarkeit nach DIN 54110 bei einer Durchstrahlung von 80 mm Stahl mit ^{60}Co-γ-Strahlung ist zu ermitteln.

Die Lage und der Querschnitt von Stahlstäben in einem Betonblock sind zu bestimmen.

11.4.2. *Grundlagen* [3], [7]—[9]

Neben der Grobstrukturprüfung mit Röntgenstrahlung werden γ-Strahlungsquellen seit langem zur Durchleuchtung von Gußstücken, Schweißnähten usw. in der Technik verwendet. Radionuklide haben gegenüber Röntgenröhren den Vor-

teil geringeren Raumbedarfs, niedriger Betriebskosten und größerer Durchstrahlungsfähigkeit.

Die Gamma-Defektoskopie ist dem Meßprinzip nach eine Dichtemessung. Zur serienmäßigen Prüfung wird am besten die Strahlungsquelle in das Zentrum eines Kreises gebracht und auf der Peripherie eine große Anzahl von Prüflingen mit dahinterliegenden Filmen angeordnet. Gamma-Defektoskopie ist möglich, weil Filme hergestellt werden, die sich durch γ-Strahlung gut schwärzen lassen (gegebenenfalls mit Verstärkerfolie zur Erzeugung von Sekundärelektronen).

Die Güte einer photographischen Aufnahme ist durch Bildkontrast und Bildschärfe bestimmt. Der Bildkontrast hängt von der Energie der Strahlung, vom Material und den Abmessungen des Prüfkörpers, von den Eigenschaften des Films und von der Einhaltung der vorgeschriebenen Entwicklungsbedingungen ab.

Die Bildschärfe wird durch die Energie der Strahlung, Filmsorte und Verstärkerfolien, Geometrie und Abmessungen der Strahlungsquelle, Abstand zwischen Strahlungsquelle und Film und Lage des Fehlers im Prüfkörper bestimmt. Die Güte einer Gamma-Defektoskopieaufnahme hängt also von sehr vielen Faktoren ab, deren Einflüsse rechnerisch oder experimentell sehr schwer erfaßbar sind. Im Normblatt DIN 54110 sind deshalb Richtlinien aufgestellt, die eine einheitliche Beurteilung von Durchstrahlungsbildern ermöglichen. In ihm ist im besonderen das Verfahren zur Bestimmung der Bildgüte festgelegt.

An jedem zu durchstrahlenden Werkstück wird auf der filmfernen Seite ein Drahtsteg angebracht, der aus sieben Drähten verschiedenen Durchmessers besteht und dessen Aufbau genormt ist. Als Maß für die Bildgüte gilt dann die Drahterkennbarkeit DE

$$DE = \frac{\text{Durchmesser des kleinsten erkennbaren Drahtes}}{\text{Materialdicke}} \cdot 100\%. \tag{11.8}$$

Bei optimalen Meßbedingungen können Fehlererkennbarkeit FE

$$FE = \frac{\text{Abmessungen des Fehlers}}{\text{Materialdicke}} \cdot 100\% \tag{11.9}$$

und Drahterkennbarkeit DE gleichgesetzt werden.

Zur Bestimmung der Belichtungszeit sind für die in der Technik verwendeten Strahlungsquellen Belichtungsdiagramme (Abb. 109) aufgestellt worden. Aus dem Diagramm kann die Belichtungsstärke At in mCih entnommen werden.

Bei bekannter Aktivität der verwendeten Strahlungsquelle kann die Belichtungszeit berechnet werden.

11.4.3. Zubehör

1 Gamma-Defektoskopieeinrichtung ($A = 400$ mCi ^{60}Co)
Stahlplatten und Prüfkörper aus Beton mit eingelagerten Stahlstäben
Drahtstege nach DIN 54110
Filmmaterial und Verstärkerfolien

Abb. 109
Belichtungsdiagramm für Stahl

11.4.4. *Arbeitsanleitung*

In etwa 100 cm Abstand von der Arbeitsstellung der Strahlungsquelle wird eine Stahlplatte von 80 mm Dicke aufgestellt. Ein zwischen zwei Pb-Folien von je 0,15 mm Dicke gelegter Defektoskopiefilm wird unmittelbar am Prüfkörper angebracht. Der genormte Drahtsteg Fe 3 ist auf der dem Film abgewendeten Seite des Prüflings anzuordnen. Mit Hilfe des Diagramms Abb. 109 wird die Belichtungszeit berechnet. Dann erfolgt die Belichtung und Entwicklung des Films.

Beim Anbringen der Verstärkerfolien kommt es darauf an, daß die Folien gut am Film anliegen, da sonst die Bildschärfe geringer wird. Die Wirkung der Pb-Verstärkerfolien beruht darauf, daß im Blei Sekundärelektronen erzeugt werden, die im Film eine zusätzliche Schwärzung hervorrufen.

Die auf dem Belichtungsdiagramm angegebene Schwärzung $S = 1{,}75$ stellt einen Wert dar, bei dem erfahrungsgemäß eine große Fehlererkennbarkeit vorliegt.

Ein Betonblock, in dem Eisenstäbe eingebettet sind, ist in der gleichen Weise in zwei Ebenen zu durchstrahlen. Bei der Berechnung der Bestrahlungsdauer wird angenommen, daß 1 cm Stahl die Strahlung etwa genauso schwächt wie 4 cm Beton. Mit Hilfe der Aufnahme kann die relative Lage der Eisenstäbe zueinander ermittelt werden.

11.4.5. Beispiel

Ein Stahlkörper wurde in 100 cm Abstand von der Strahlungsquelle aufgebaut, mit Drahtsteg und Film versehen und belichtet. Der Film wurde zwischen zwei Pb-Folien von 0,15 mm Dicke gelegt und lichtdicht verpackt. Die Aktivität der Strahlungsquelle betrug 410 mCi. Aus dem Belichtungsdiagramm ergab sich eine Belichtungszeit von 19,5 h. Nach Entwicklung, Fixieren und Trocknen des Films wurde die Drahterkennbarkeit ermittelt. Mit bloßem Auge sind 6 Drähte zu erkennen. Nach DIN 54110 hat beim Steg Fe 3 der 6. Draht einen Durchmesser von 0,8 mm; somit ergibt sich

$$DE = \frac{0{,}8}{80} \cdot 100\% = 1\%.$$

Nach DIN 54110 gehört die Gamma-Defektoskopieaufnahme zur Güteklasse 1.

Für den Betonblock ergab sich aus dem Belichtungsdiagramm eine Bestrahlungszeit von 5 h. Die Auswertung ist in Abb. 110 gezeigt.

Abb. 110 Auswertung einer γ-Defektoskopieaufnahme: Lage von Stahlstäben in einem Betonblock

11.5. Gamma-Defektoskopie mit dem Zählrohr

11.5.1. *Aufgabenstellung*

Eine 30 cm dicke Ziegelsplittwand ist auf Fehler zu untersuchen.

11.5.2. *Grundlagen*

Bei der Gamma-Defektoskopie mit Zählrohren oder Szintillationszählern wird der auf Fehler zu untersuchende Prüfkörper mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit durch den gut kollimierten Strahlengang geschoben. Die Strahlungsintensität wird von einem Schreiber registriert. Seine Vorschubeinrichtung ist mit der des Prüfkörpers gekoppelt, so daß Größe und Lage eines Fehlers am Schreiber unmittelbar abgelesen werden können.

Die Güte der Messung wird durch die Aktivität der Quelle, die Energie der Strahlung, den Querschnitt und die Länge des kollimierten Strahlenganges, den verwendeten Strahlungsdetektor und die Vorschubgeschwindigkeit des Prüfkörpers bestimmt.

Um den Einfluß der Streustrahlung zu verringern, sollte der Prüfkörper möglichst nahe an der Strahlungsquelle vorbeigeführt werden.

Das Verfahren wird vorteilhaft dort angewandt, wo sehr große Stückzahlen von Prüfkörpern einfacher Geometrie (Quader, Zylinder, Ringe u. ä.) untersucht werden müssen. Eine automatische Einrichtung kann die Werkstücke aussortieren, deren Fehlergröße einen bestimmten vorgegebenen Wert übersteigt. Unter diesen Voraussetzungen ist die Messung mit Zählrohren der mit Filmen überlegen. Insbesondere wird dadurch eine größere Prüfgeschwindigkeit und höhere Meßgenauigkeit erreicht.

11.5.3. *Zubehör*

1 Gamma-Defektoskopieeinrichtung, bestehend aus einer Strahlungsquelle von 150 mCi ^{60}Co, einer Vorschubeinrichtung mit regelbarer Vorschubgeschwindigkeit und zylindrischem Geiger-Müller-Zählrohr in einer Zählrohrabschirmung
1 Impulsdichtemesser
1 Schreiber
1 Ziegelsplittwand mit „Fehlern“ (Bohrungen von 12 mm ⌀ und verschiedener Tiefe)

11.5.4. *Arbeitsanleitung*

Für den gegebenen Prüfkörper ist der günstigste Impulsdichtemeßbereich zu bestimmen. Es wird zunächst ein kleiner Meßbereich vorgegeben, die Kompensation entsprechend eingestellt und der Prüfkörper kontinuierlich durch den Strahlengang bewegt. Sollte für den größten Fehler der Meßbereich des Schreibers nicht ausreichen, dann muß ein größerer Impulsdichtemeßbereich gewählt werden. Anschließend wird der Ausschlag des Schreibers geeicht, wobei beachtet werden muß, daß beim Zuschalten des Schreibers die Impulsdichteanzeige verfälscht wird. Dann wird bei vorgegebener Integrationszeitkonstante von Impuls-

dichtemesser und Schreiber der Prüfkörper bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten ausgemessen.

11.5.5. Beispiel

Als günstigster Meßbereich des Impulsdichtemessers ergab sich der Bereich mit Endausschlag 6000 $\min^{-1}$. Der Schreiberausschlag betrug 1000 $\min^{-1}$/7 mm. Die Meßkurven für die Vorschubgeschwindigkeiten $v = 3$ cm $\min^{-1}$, 5 cm $\min^{-1}$, 10 cm $\min^{-1}$ zeigt Abb. 111. Bei der größten verwendeten Geschwindigkeit $v = 10$ cm $\min^{-1}$ kann ein Fehler von 1 cm Tiefe noch deutlich abgelesen werden. Dabei entspricht 1 cm Tiefenänderung einer Fehlererkennbarkeit von 3%.

30 cm dicke Ziegelsplittwand mit Bohrungen von 12 mm ⌀;
Tiefe der Bohrungen ca. (4; 3; 2; 1) cm

v = 3 cm/min

v = 5 cm/min

v = 10 cm/min

Abb. 111 γ-Defektoskopieaufnahme einer Ziegelsplittwand mit dem Zählrohr bei verschiedener Vorschubgeschwindigkeit

11.6. Messung von Füllstandshöhen

11.6.1. Aufgabenstellung

Die Füllstandshöhe von Wasser in einem Behälter ist nach verschiedenen Verfahren zu bestimmen. Die Meßempfindlichkeit der Verfahren ist zu ermitteln.

11.6.2. Grundlagen [10], [14]

In der Praxis erweist es sich oft als notwendig, das Niveau von Flüssigkeiten, Schmelzen und Feststoffen in unzugänglichen oder undurchsichtigen Behältern auszumessen oder laufend zu kontrollieren. Hierzu eignen sich mehrere radiometrische Verfahren. Es können prinzipiell zwei Gruppen von Verfahren unterschieden werden. Bei der einen Gruppe ändert sich durch eine Füllstandshöhenänderung die vom Detektor angezeigte Strahlungsintensität einer γ-Strahlungsquelle sprunghaft, bei der anderen kontinuierlich.

Das Prinzip der sprunghaften Änderung der Strahlungsintensität zeigt Abb. 112. Zwischen fest angeordneter Strahlungsquelle und Detektor befindet sich der

Abb. 112
Bestimmung der Füllstandshöhe durch horizontale Durchstrahlung des Behälters mit sprunghafter Änderung der Strahlungsintensität

Meßbehälter. Die elektronische Meßeinrichtung (Strahlenschranke, s. Aufgabe 11.7.) zeigt zwei Behälterstände an. Beim Behälterstand „voll" ($h > H$) trifft so wenig Strahlung auf den Detektor, daß die Schranke nicht anspricht. Bei sehr großen Behältern wird die Strahlungsquelle oft im Innern des Behälters eingebaut (Abb. 113).

Abb. 113
Bestimmung der Füllstandshöhe durch horizontale Durchstrahlung des Behälters mit sprunghafter Änderung der Strahlungsintensität; die γ-Strahlungsquelle ist im Innern des Behälters angebracht

Nach einem ähnlichen Prinzip arbeitet eine sehr genaue Füllstandshöhenmessung, die mit einer Nachlaufsteuerung verbunden ist. Strahlungsquelle und Strahlenschranke sind gabelförmig miteinander verbunden und werden in Richtung der Füllstandsänderung durch eine Nachlaufregelung bewegt. Der Intensität z_H entspricht in der Strahlenschranke ein bestimmter Spannungswert. Für

$z_h \lesseqgtr H$ wird dieser Spannungswert unter- oder überschritten. Das dadurch entstehende Signal löst die Nachlaufsteuerung aus, und die Gabel bewegt sich so weit nach unten oder oben, bis der Spannungswert für z_H wieder erreicht ist. Die jeweilige Stellung der Gabel gibt den Füllstand an.

Die Verfahren zur kontinuierlichen Messung des Füllstandes sind sehr vielfältig. Die Abb. 114 bis 119 zeigen verschiedene Möglichkeiten. Bei kleinen Füllstandsänderungen und großen Genauigkeitsanforderungen ist das Verfahren nach Abb. 114 vorteilhaft. Am häufigsten werden kontinuierliche Füllstandsmessungen nach Abb. 118 oder Abb. 119 durchgeführt.

Abb. 114
Bestimmung der Füllstandshöhe nach der Absorptionsmethode

Abb. 115
Bestimmung der Füllstandshöhe durch Messung des Abstandes zwischen Strahlungsquelle und Detektor

Abb. 116
Bestimmung der Füllstandshöhe durch horizontale Durchstrahlung des Behälters mit einer stabförmigen γ-Strahlungsquelle

Abb. 117
Bestimmung der Füllstandshöhe durch horizontale Durchstrahlung mit einer punktförmigen γ-Strahlungsquelle unter Verwendung mehrerer Detektoren

Abb. 118
Bestimmung der Füllstandshöhe durch horizontale Durchstrahlung mit mehreren punktförmigen γ-Strahlungsquellen verschiedener Aktivität

Abb. 119
Bestimmung der Füllstandshöhe durch horizontale Durchstrahlung mit einer punktförmigen γ-Strahlungsquelle unter Verwendung von Detektoren unterschiedlicher Empfindlichkeit

11.6.3. *Zubehör*

1 Flüssigkeitsbehälter
1 Geiger-Müller-Zählrohr
1 Impulsdichtemesser
einige ^{60}Co-Strahlungsquellen
1 stabförmiger ^{60}Co-Strahler

11.6.4. *Arbeitsanleitung*

Die sprunghafte Intensitätsänderung mit einer Meßanordnung nach Abb. 112 ist genau zu messen und $z = f(h)$ graphisch darzustellen. Der sogenannte Sprung ist das Verhältnis der Zählraten $z_{h<H}/z_{h>H}$ und wird berechnet.

Eine Füllstandshöhenmessung mit stabförmiger Strahlenquelle (Abb. 116) ist durchzuführen. Die Zählrate ist als Funktion der Füllstandshöhe graphisch darzustellen und die Meßempfindlichkeit $\Delta z/\Delta h$ als Funktion von h zu ermitteln. Eine Erhöhung der Meßempfindlichkeit bei niedrigen Füllstandshöhen kann dadurch erreicht werden, daß zusätzlich eine punktförmige γ-Strahlungsquelle angebracht wird. Für drei verschiedene zusätzliche punktförmige Strahlungsquellen ist $z = f(h)$ und $\Delta z/\Delta h = f(h)$ graphisch darzustellen. Es ist anzugeben, bei welcher Anordnung $\Delta z/\Delta h$ über die gesamte Füllstandshöhe nahezu konstant bleibt.

11.6.5. *Beispiel*

In Abb. 120 sind die Meßwerte für eine Füllstandshöhenmessung nach dem in Abb. 112 gezeigten Verfahren graphisch dargestellt. Der Sprung beträgt

$$\frac{z_{h<H}}{z_{h>H}} = \frac{3{,}6 \cdot 10^4}{1{,}1 \cdot 10^4} = 3{,}3.$$

Unregelmäßigkeiten des Kurvenverlaufs werden durch Streueinflüsse verursacht.

Abb. 120
Zählrate als Funktion der Füllstandshöhe mit sprunghafter Änderung der Strahlungsintensität

Eine Versuchsanordnung nach Abb. 116 wurde aufgebaut. Die Zählrate wurde in Abhängigkeit von der Füllstandshöhe eines mit Wasser gefüllten Behälters gemessen:

a) mit einer stabförmigen ^{60}Co-γ-Strahlungsquelle ($A = 20$ µCi/cm),
b) wie *a)* mit zusätzlicher punktförmiger ^{60}Co-γ-Strahlungsquelle ($A = 200$ µCi),
c) wie *a)* mit zusätzlicher punktförmiger ^{60}Co-γ-Strahlungsquelle ($A = 400$ µCi),
d) wie *a)* mit zusätzlicher punktförmiger ^{60}Co-γ-Strahlungsquelle ($A = 600$ µCi).

Abb. 121 zeigt das Ergebnis dieser Meßreihen.

In Abb. 122 sind die Zählratenänderungen pro Zentimeter Füllstandshöhenänderung als Funktion der Füllstandshöhe aufgetragen. Man erkennt, daß die

Abb. 121 Zählrate als Funktion der Füllstandshöhe mit einer stabförmigen γ-Strahlungsquelle und zusätzlich angebrachten punktförmigen γ-Strahlungsquellen

Abb. 122 Zählratenänderung pro cm Füllstandshöhenänderung als Funktion der Füllstandshöhe

Forderung nach konstanter Meßempfindlichkeit über die gesamte Füllstandshöhe am besten durch die Anordnung *b)* erfüllt wird.

11.7. Ansprechzeit einer Strahlenschranke

11.7.1. Aufgabenstellung

Die Ansprechzeit einer Strahlenschranke ist als Funktion der Zählrate zu bestimmen.

11.7.2. Grundlagen [11], [12], [15]

In der Industrie werden in steigendem Maße radioaktive Nuklide zur Messung von wichtigen Größen für die Produktion und zur Steuerung und Überwachung von Produktionsvorgängen eingesetzt. Für die Automatisierung technischer Vorgänge ist es meistens notwendig, aus dem Meßwert einen Regelbefehl abzuleiten. Das geschieht dadurch, daß von der Meßeinrichtung an die Regeleinrichtung dann ein Impuls abgegeben wird, wenn die Meßgröße eine vorgegebene Toleranz von einem eingestellten Sollwert überschreitet. Diese Aufgabe erfüllt eine Strahlenschranke. Sie besteht im Prinzip aus folgenden Teilen: Strahlendetektor, Impulsformer, Mittelwertbildner und Relais.

Der Strahlendetektor (Geiger-Müller-Zählrohr oder Szintillationszähler) gibt bei Einfall ionisierender Strahlung elektrische Impulse ab.

Diese Impulse werden in der Impulsformerstufe verstärkt und zu einem Impuls konstanter Dauer und Amplitude geformt. Am Ausgang der Impulsformerstufe ergeben sich normierte Impulse, deren Größe und Form unabhängig von Größe und Form der Impulse des Strahlungsdetektors sind.

Im Mittelwertbildner werden die normierten Impulse integriert. Am Ausgang des Mittelwertbildners entsteht eine Gleichspannung, die dem zeitlichen Mittelwert der vom Strahlendetektor registrierten Impulsrate entspricht.

Diese Gleichspannung wird in der Strahlenschranke mit einer vorgegebenen Spannung, die dem Sollwert der Meßgröße entspricht, verglichen. Bei einer der vorgegebenen Toleranz entsprechenden Abweichung beider Spannungen voneinander spricht die Strahlenschranke an. Die Strahlenschranke löst dabei einen Schaltvorgang (An- oder Abstellen eines Servo-Motors o. ä.) aus.

Die Strahlenschranke wird bei Füllstandsmessungen, im Bahnsicherungswesen, bei Be- und Entladevorgängen u. a. eingesetzt. Die wichtigsten Kennwerte der Strahlenschranke sind Ansprechempfindlichkeit, Ansprechzeit und Sprungfunktion.

Die Ansprechempfindlichkeit ist gegeben durch die Strahlungsintensität, die notwendig ist, damit die Strahlenschranke den Ausgangsimpuls liefert. Sie wird in der Technik in Einheiten der Dosisleistung angegeben und hängt von den Eigenschaften des Strahlendetektors und der Strahlenschranke ab. Die für die Strahlenschranke notwendige Dosisleistung kann durch entsprechend große Aktivität der Strahlungsquelle erreicht werden.

Die Ansprechzeit ist die Zeit, die vergeht, bis die Strahlenschranke auf das vorliegende Strahlungsfeld mit dem Ausgangssignal reagiert. Sie ist außer von den Eigenschaften der Strahlenschranke auch von der Impulsrate abhängig.

Unter der Sprungfunktion versteht man das Verhältnis zwischen der durch die Ansprechempfindlichkeit gegebenen Strahlungsintensität und der Strahlungsintensität, bei der die Strahlenschranke nicht ansprechen soll. In der Technik werden Strahlenschranken mit einem Sprung von etwa 4:1 verwendet.

Für verschiedene technische Anwendungen ist die Ansprechzeit einer Strahlenschranke von Bedeutung. So muß z. B. bei Einsatz der Strahlenschranke im Bahnsicherungswesen gewährleistet sein, daß der Strahlungsdetektor sich so lange im Strahlungsfeld der Strahlungsquelle befindet, bis die Strahlenschranke anspricht. Bei Kenntnis der Ansprechzeit ist die notwendige Quellenaktivität u. a. von der Geschwindigkeit des Zuges abhängig.

11.7.3. Zubehör

1 ^{60}Co-γ-Strahlungsquelle, die mittels Elektromagneten aus der Ruhestellung in die Arbeitsstellung gebracht werden kann
1 Strahlenschranke
1 Rechteckwellengenerator
1 Zählanordnung mit Geiger-Müller-Zählrohr

11.7.4. Arbeitsanleitung

Zur Ermittlung der Ansprechzeit einer Strahlenschranke wird eine Meßanordnung nach Abb. 123 aufgebaut. Die Schalterstellungen für die verschiedenen Arbeitszustände sind aus dieser Abbildung zu ersehen.

Abb. 123
Anordnung zur Messung der Ansprechzeit einer Strahlenschranke
Schalterstellung bei Messung der Ansprechzeit:
a) Ruhestellung,
b) Strahlung fällt in den Detektor, Strahlenschranke hat noch nicht angesprochen,
c) Strahlenschranke hat angesprochen

Zunächst wird die Kurzzeitmeßanordnung geeicht. Als Frequenz wird 1 kHz gewählt; ein Impuls im Zählgerät entspricht dann einer Zeit von 1 ms. Nach Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Meßanordnung wird die Ansprechzeit als Funktion des Abstandes zwischen Strahlungsquelle und Detektor ermittelt. Da die Meßwerte statistisch sehr stark streuen, muß ein Mittelwert aus etwa 10 ··· 20 Messungen gewonnen werden.

Der Abstand wird so weit vergrößert, bis die Strahlenschranke nicht mehr anspricht.

Anschließend wird mit einer Zählanordnung die Zählrate als Funktion des Abstandes gemessen. Dabei wird das Zählrohr der Strahlenschranke verwendet. Es ist darauf zu achten, daß die Geometrie der Meßanordnung bei beiden Meßreihen gleich ist.

In ein Diagramm werden die Ansprechzeit als Funktion des Abstandes und die Zählrate als Funktion des Abstandes eingetragen. Aus beiden Kurven kann die Ansprechzeit als Funktion der Zählrate ermittelt werden.

11.7.5. Beispiel

Zunächst wurde die Zeitmeßanordnung geeicht. Gemessen wurde eine Zählrate von 59932 Imp/min ≙ 0,9989 kHz. Ein Impuls entsprach also der Zeit von 1 ms mit einem Fehler von 1‰.

Anschließend wurde die Meßapparatur nach Abb. 123 aufgebaut. Gemessen wurde die Ansprechzeit für zwanzig verschiedene Abstände, und im Anschluß daran wurden mit einer Zählmeßanordnung unter Verwendung des in der Strahlenschranke eingesetzten Geiger-Müller-Zählrohrs die Zählraten für die verschiedenen Abstände bestimmt. Ansprechzeit und Zählrate als Funktion des Abstandes sind in Abb. 124 graphisch dargestellt.

Abb. 124
Ansprechzeit und Zählrate als Funktion des Abstandes zwischen ^{60}Co-γ-Strahlungsquelle und Strahlenschranke

Aus beiden Kurven wurden für bestimmte Ansprechzeiten die Zählraten entnommen und daraus die Ansprechzeit als Funktion der Zählrate in Abb. 125 dargestellt.

Abb. 125 Ansprechzeit der Strahlenschranke als Funktion der Zählrate

11.8. Messung dünner Spalte

11.8.1. Aufgabenstellung

Die Breite dünner Spalte ist bei verschiedenen Spaltgeometrien mit einem radiometrischen Verfahren zu messen.

11.8.2. Grundlagen [13]

In der Technik ist oft die Kenntnis des Spiels zwischen sich gegeneinander bewegenden Teilen wichtig. So ist z. B. der Wirkungsgrad einer Dampfturbine abhängig vom Spiel zwischen der Innenseite des Stators und den Enden der Rotorschaufeln. Je kleiner dieses radiale Spiel ist, um so größer ist der Wirkungsgrad. Das Spiel kann nicht beliebig klein gehalten werden. Unterschiede in der Wärmeausdehnung zwischen den Schaufeln und den massiven Teilen des Stators und Rotors, die beim Anfahren der Turbine auftreten, erfordern ein bestimmtes Spiel. Schwingungen des Rotors, Ungenauigkeiten seiner Lagerung können das Spiel sogar so weit verringern, daß eine Kollision der Rotorschaufeln mit dem Stator stattfindet und die Turbine zerstört wird. Es ist daher zweckmäßig, bei der Erprobung, beim Anfahren und während des Einsatzes der Turbinen das Spiel zu messen und zu überwachen.

Auch in anderen Fällen ist eine Spaltmessung mit radioaktiven Nukliden vorteilhaft, z. B. Spielmessungen an Lagern, Spaltmessungen zwischen Walzenpaaren, an Gießspalten zur Herstellung dünnster Schichten usw.

Im Versuch werden die praktisch vorkommenden Fälle durch Modelle nachgebildet. So ist die Kombination Quader—Quader ein Meßmodell für Gießspalte, die Kombination Zylinder—Zylinder für Walzenpaare und die Kombination Zylinder—Lagerschale für Lagerspielmessungen oder für das Spiel zwischen Rotorschaufeln und Stator einer Turbine (Abb. 126a—c).

Bei Spaltmessungen werden γ-Strahlungsquellen verwendet. Die Meßgenauigkeit ist um so größer, je energieärmer die γ-Quanten sind. Mit Kollimatoren wird eine gut gebündelte parallele Strahlung ausgeblendet, die durch den Spalt des Meßobjekts fällt.

a) b) c)

Abb. 126 Modelle für Messungen dünner Spalte
a) Quader—Quader, *b)* Zylinder—Zylinder,
c) Zylinder—Lagerschale

A B

Abb. 127 Meßanordnung zur Messung dünner Spalte

Die Abmessungen des Strahlenbündels müssen größer als der größte zu messende Spalt sein. Als Strahlungsdetektoren werden Geiger-Müller-Zählrohre oder Szintillationszähler verwendet, die gegen Streustrahlung gut abgeschirmt sein müssen.

Die Zählrate als Funktion der Spaltbreite kann aus den geometrischen Verhältnissen berechnet werden. Dabei gilt angenähert für das Meßobjekt Quader—Quader folgende Überlegung: Zwischen der Zählrate z_A in der Ebene A und der Zählrate z_B in der Ebene B (Abb. 127) gilt für

$$\text{Spalt} \quad s = 0 \quad z_B = z_A\, e^{-\mu x},$$
$$\text{Spalt} \quad s \geq d \quad z_B = z_A .$$

Der Einfluß der Streuung im Meßobjekt kann bei guter Kollimierung des Strahlenbündels vernachlässigt werden. Es läßt sich leicht nachweisen, daß die Zählratendifferenz $(z_A - z_B)$ proportional dem Querschnitt des Strahlungsbündels ist, das durch das Meßobjekt geht. Trifft die Strahlung vom Querschnitt $d^2\,\pi/4$ auf das Material des Meßobjekts (Abb. 128), so wird die Zählrate z_s bei der Spaltbreite s

$$z_s = z_B + \frac{F_{\text{spalt}}}{\frac{d^2\pi}{4}} (z_A - z_B). \tag{11.10}$$

Für den Fall, daß $s \ll d$ ist, kann gesetzt werden

$$F_{\text{spalt}} = ds.$$

Dann ist

$$z_s = z_B + \frac{4s}{\pi d}(z_A - z_B),$$

und mit $z_A = z_B \, e^{\mu x}$ und $z_B = z_{s=0}$ wird

$$z_s = z_{s=0}\left(1 + s\,\frac{4\,(e^{\mu x} - 1)}{d\pi}\right). \tag{11.11}$$

beweglicher Quader

unbeweglicher Quader

Abb. 128
Durchgang eines Strahlungsbündels (Durchmesser $= d$) durch die Kombination Quader—Quader mit der Spaltbreite s

Für den praktisch oft vorkommenden vereinfachten Fall $s \ll d$ nimmt die Zählrate proportional der Spaltbreite zu. Für die anderen Meßobjekte ergeben sich ähnliche, wenn auch nicht so einfach darstellbare Beziehungen.

11.8.3. Zubehör

1 Anordnung zur Messung von Spaltbreiten nach Abb. 126
Meßobjekte: Quader—Quader, Zylinder—Zylinder, Lagerschale—Zylinder
1 Zählgerät
1 γ-Strahlungsquelle (^{137}Cs)

11.8.4. Arbeitsanleitung

Nach dem Aufbau der Meß- und Registriereinrichtung werden der Behälter der Strahlungsquelle und die Detektorabschirmung so justiert, daß sich die maximale Zählrate einstellt. Durch den Kollimator wird ein paralleles Strahlenbündel mit einem Querschnitt von 4 mm Durchmesser ausgeblendet. Die Detektorabschirmung ist mit einer Öffnung von 20 mm Durchmesser versehen. Danach werden die für die Spaltmessung geeignet konstruierten Meßobjekte auf der optischen Bank befestigt. Der Spalt ist mittels Meßspindeln auf $\pm$ 0,005 mm genau einstellbar. Die Abhängigkeit der Zählrate von der Breite des Spaltes wird gemessen und graphisch aufgetragen.

11.8.5. Beispiel

Nach Aufbau und Justierung der Meßanordnung wurde eine Spaltmessung an dem Meßobjekt Quader—Quader mit Quadern der Dicke x = 10 mm, 20 mm und 40 mm durchgeführt. Die relative Zählrate $z_s/z_{s=0}$ ist in Abb. 129 als Funktion der Spaltbreite dargestellt.

Danach wurde eine Spaltmessung an dem Meßobjekt Zylinder—Zylinder mit Zylindern vom Radius $r = 20$ mm, 40 mm und 60 mm durchgeführt. Abb. 130 zeigt die relative Zählrate $z_s/z_{s=0}$ als Funktion der Spaltbreite.

Zuletzt wurde eine Spaltmessung an dem Meßobjekt Lagerschale—Zylinder durchgeführt. Dabei wurden Zylinder vom Radius $r = 60$ mm und Lagerschalen mit einer Stegbreite von $x = 10$ mm und 15 mm verwendet. Die relative Zählrate $z_s/z_{s=0}$ ist als Funktion der Spaltbreite in Abb. 131 dargestellt.

Abb. 129 Relative Zählrate als Funktion der Spaltbreite bei verschieden dicken Quadern

Abb. 130 Relative Zählrate als Funktion der Spaltbreite bei Zylindern verschiedenen Durchmessers

Abb. 131 Relative Zählrate als Funktion der Spaltbreite an der Kombination Zylinder—Lagerschale bei verschieden dicken Lagerschalen

Literatur

[1] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD: Die technischen Anwendungen der Radioaktivität. Leipzig 1962.

[2] HART, H.: Radioaktive Isotope in der Betriebsmeßtechnik. Berlin 1962.

[3] Koch, S.: Radioaktive Strahlenquellen in der Technik. Leipzig 1960.
[4] Hart, H., und E. Karstens: Radioaktive Isotope in der Dickenmessung. Berlin 1958.
[5] Schmeiser, K.: Radionuclide. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1963.
[6] Dietzsch, W.: Meßempfindlichkeit und Meßgenauigkeit bei der industriellen Dickenmessung mit β-Strahlung. Isotopentechnik **1** (1960/61) H. 3, S. 66 und H. 4, S. 98.
[7] Rumjanzew, S. W., und I. A. Grigorowitsch: Prüfung metallischer Werkstoffe mit Gammastrahlen. Berlin 1957.
[8] Freyer, G.: Gammadefektoskopie metallischer Werkstoffe. Leipzig 1961.
[9] Schiebold, E., und E. Becker: Bildgüte und Fehlererkennbarkeit bei Filmaufnahmen mittels Röntgen- und Gammastrahlen. Wiss. Zeitschr. der Hochsch. f. Schwermaschinenbau Magdeburg **3** (1959) H. 2, S. 117.
[10] Irmer, K.: Kontinuierliche Füllstandsmessung mit punktförmigen Strahlern. Isotopentechnik **1** (1960/61) H. 5/6, S. 151.
[11] Sahner, G.: Die Dimensionierung von Strahlenrelais und mit Isotopen arbeitenden Grenzwertschaltern. Isotopentechnik **1** (1960/61) H. 4, S. 10.
[12] Irmer, K.: Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeiten von Strahlenrelais. Urania **19** (1961) 99.
[13] Löffler, H., und W. Altmann: Spielmessung mit Gammastrahlung. Isotopentechnik **2** (1962) H. 5, S. 135.
[14] Irmer, K.: Füllstandsmessung mit Streustrahlungssonden. Isotopenpraxis **2** (1966) H. 4, S. 178.
[15] Donatz, G., und G. Sahner: Experimentelle Untersuchungen über das dynamische Verhalten von Strahlenrelais. Isotopenpraxis **2** (1966) H. 1, S. 32.

12. GRUPPE
RÜCKSTREUMESSVERFAHREN

Einführung [1]—[4]

In dieser Gruppe werden Anwendungsmöglichkeiten radioaktiver Nuklide dargestellt, die darauf beruhen, daß energiereiche Teilchen oder Quanten im Stoff gestreut werden.

Bei der Anwendung der Streuung von β-Strahlung wird die Erscheinung ausgenutzt, daß die Intensität der unter bestimmten Winkeln gestreuten Strahlung von der Flächenmasse und der Ordnungszahl des bestrahlten Materials abhängt. Dabei spielt bei technischen Anwendungen die Rückstreuung, d. h. die Streuung um Winkel größer als 90°, die wichtigste Rolle.

Die β-Rückstreuung kann zur Messung von Schichtdicken und zur Bestimmung von Materialzusammensetzungen angewandt werden.

Die Streuung der γ-Strahlung erfolgt durch den Compton-Effekt. Die Intensität der unter einem bestimmten Winkel gestreuten Compton-Quanten hängt dabei von der Dichte, Dicke und Ordnungszahl des verwendeten Materials ab. Für Dickenmessungen ist die Anwendung der γ-Rückstreuung dann vorteilhaft, wenn aus geometrischen Gründen die Strahlungsquelle und der Strahlendetektor nur auf einer Seite des Meßobjekts angebracht werden können.

Die elastische Streuung von Neutronen bildet in der Technik die Grundlage für Messungen des Wasserstoffgehalts von Substanzen. Da schnelle Neutronen bei der Streuung an Wasserstoffkernen den größten Energieverlust erleiden, ist die Zahl der mit einer geeigneten Meßanordnung registrierten langsamen Neutronen ein Maß für die Wasserstoffmenge, die im Meßvolumen enthalten ist.

Die mit Rückstreuverfahren erreichbare Meßgenauigkeit ist nicht so groß wie die der Durchstrahlungsverfahren. Einige Rückstreumeßverfahren haben jedoch in der Industrie große Bedeutung, weil keine vergleichbaren anderen radiometrischen oder kommerziellen Verfahren existieren.

12.1. Schichtdickenmessung mittels Beta-Rückstreuung

12.1.1. Aufgabenstellung

Die Dicke aufgetragener Schichten ist zu messen. Als Material für die Grundschicht bzw. für die aufgetragene Schicht werden Al und Cu verwendet. Zur Erhöhung der Meßempfindlichkeit wird mit der Filtermethode gearbeitet. Für die gegebene Meßanordnung und die verwendeten Materialien ist die optimale Filterdicke zu ermitteln und zu erproben.

12.1.2. Grundlagen [2]—[4]

Wenn sich die auszumessende Schicht auf einer Unterlage aus einem anderen Material befindet, kann die Dickenbestimmung durch Rückstreumessungen erfolgen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Rückstreumethode ist, daß die Ordnungszahl des Materials der Unterlage hinreichend von der Ordnungszahl des Materials der zu untersuchenden dünnen Schicht abweicht. Es spielt dabei keine Rolle, welches Material die höhere Ordnungszahl und welches die niedrigere hat. Die Dicke der Unterlage muß in jedem Fall größer als die Sättigungsrückstreudicke sein.

Eine Erhöhung der Meßgenauigkeit ist bei Anwendung der Filtermethode möglich. Die Filtermethode beruht darauf, daß bei Rückstreuung an Materialien niedriger Ordnungszahl die Energie der rückgestreuten Strahlung geringer ist als an Materialien hoher Ordnungszahl. Die Meßempfindlichkeit ist von der Filterdicke abhängig.

12.1.3. Zubehör

1 Rückstreumeßanordnung mit Ionisationskammer
verschiedene Al-Absorber und Rückstreufolien
1 β-Strahlungsquelle ($^{90}Sr/^{90}Y$)
Abschirmmaterialien

12.1.4. Arbeitsanleitung

Zur Ermittlung der optimalen Filterdicke werden Al-Absorptionskurven der an Al und Cu ($d = d_{\text{Sätt}}$) zurückgestreuten Strahlung aufgenommen. Aus den Absorptionskurven wird das Verhältnis

$$\frac{i_{s\,\text{Cu}} - i_{s\,\text{Al}}}{i_{s\,\text{Al}}} = f(d_{\text{Al-Absorber}}) \qquad (12.1)$$

ermittelt und graphisch dargestellt, wobei i_s den Sättigungsionisationsstrom bedeutet. Das optimale Filter ist durch diejenige Al-Absorberdicke gegeben, bei der dieses Verhältnis ein Maximum aufweist.

Anschließend werden Schichtdickenmessungen von Al auf Cu und von Cu auf Al durchgeführt. Bei der Schichtdickenbestimmung von Cu auf Al ist die Filtermethode zu erproben.

12.1.5. Beispiel

Absorptionskurven der an Al- und Cu-Unterlagen von Sättigungsdicke zurückgestreuten β-Strahlung wurden mit Al-Absorbern aufgenommen (Abb. 132) und nach Beziehung (12.1) die optimale Filterdicke ermittelt (Abb. 133). Danach wurden Schichtdickenmessungen ohne Filter von Al auf Cu-Unterlage und von Cu auf Al-Unterlage durchgeführt (Abb. 134).

Anschließend wurden Schichtdicken von Cu auf Al-Unterlage nach der Filtermethode gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 135 dargestellt.

12.2. Beta-Rückstreumessungen zur Materialbestimmung

12.2.1. Aufgabenstellung

Der Legierungsgehalt von Zweikomponentenlegierungen ist zu bestimmen. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wird die Methode der Spannungskompensation verwendet.

12.2.2. Grundlagen [2]—[5], [7]

Der Rückstreufaktor und die Sättigungszählrate hängen von der Ordnungszahl des rückstreuenden Materials ab (Aufgabe 5.4.). Diese Abhängigkeit kann zur Bestimmung des Legierungsgehalts einer Zweikomponentenlegierung oder der Konzentration einer Lösung ausgenutzt werden. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit kann die Filtermethode oder die Strahlungs- bzw. Spannungskompensation angewandt werden.

Abb. 132 Al-Absorptionskurven der an Al und Cu zurückgestreuten β-Strahlung von $^{90}Sr/^{90}Y$

Abb. 133 Relative Intensitätsdifferenz von Cu und Al, bezogen auf Al als Funktion der Filterdicke

Abb. 134 Ionisationsstrom als Funktion der Dicke aufgetragener Schichten

Abb. 135 Relative Rückstreuintensität von $^{90}Sr/^{90}Y$-β-Strahlung als Funktion der Dicke der Cu-Schicht über dem Grundmaterial Al

12.2.3. Zubehör

1 Rückstreumeßanordnung mit Ionisationskammer
1 Gleichspannungsmeßverstärker
1 Kompensationseinrichtung
1 β-Strahlungsquelle ($^{90}Sr/^{90}Y$)
Gipsplatten von Sättigungsdicke mit verschiedenem Pb-Gehalt
Folien verschiedener Zusammensetzung (Pb und Sn) von Sättigungsdicke

12.2.4. Arbeitsanleitung

Eine Meßanordnung nach Abb. 136 wird aufgebaut. Die Folie, die den kleinsten Ionisationsstrom ergibt (Material mit der kleinsten effektiven Ordnungszahl), wird in die Rückstreumeßanordnung eingelegt. Die Kompensationseinrichtung

Abb. 136 Kompensationsmeßanordnung zur Materialbestimmung durch β-Rückstreumessung

wird auf den Widerstand $R = 0$ gegen Erde eingestellt und die sich ergebende Spannung am Gleichspannungsverstärker auf 0 kompensiert. Anschließend ist die Folie einzulegen, die den größten Ionisationsstrom ergibt. Die Kompensationseinrichtung wird nun auf den Widerstand $R = R_{\max}$ (60000 Ω) eingeregelt. Mit dem Potentiometer ist die am Gleichspannungsverstärker anliegende Spannung wieder auf Null zu kompensieren. Die Folien, deren Meßgrößen zwischen den beiden Extremwerten liegen, werden nun in die Meßanordnung eingelegt. Durch Änderung des Widerstandswertes in der Kompensationsanordnung ist die Meßspannung am Verstärker zu kompensieren. Die erhaltenen Widerstandswerte sind der effektiven Ordnungszahl der Folien proportional.

Die Genauigkeit der Messung hängt von der Empfindlichkeit des Meßgeräts, der Toleranz der Widerstände und der Konstanz der Spannungsquelle für die Kompensationseinrichtung ab.

12.2.5. Beispiel

Mit der Meßanordnung nach Abb. 136 wurden die vorhandenen Folien entsprechend der Arbeitsanleitung ausgemessen. Die Meßergebnisse sind in Abb. 137 und Abb. 138 graphisch aufgetragen. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 2 ··· 3%.

Abb. 137 Bestimmung des Pb-Gehalts von Pb-Sn-Legierungen mittels einer Kompensationsmeßeinrichtung

Abb. 138 Bestimmung des Pb-Gehalts von Pb-haltigen Gipsproben mittels einer Kompensationsmeßeinrichtung

12.3. Rohrwanddickenmessung mittels Rückstreuung von Gamma-Strahlung

12.3.1. Aufgabenstellung

Die Wanddicke von Stahlrohren ist mittels der Rückstreuung von γ-Strahlung zu messen. Als Meßanordnung wird ein Szintillationszähler mit Impulshöhenanalysator verwendet.

12.3.2. Grundlagen [2]—[4], [9]

Die Rückstreuung von γ-Strahlung wird in der Technik zur Dicken- und Dichtemessung angewandt.

Dabei sind zwei Meßverfahren üblich. Bei dem einen Verfahren gelangen die im Rückstreumaterial entstehenden Compton-Quanten in den Strahlungsdetektor, während die Primärstrahlung durch einen Absorber geschwächt wird (Abb. 139). Diese Methode wird vor allem zur Bestimmung der Dichte von Erdreich, Baumaterialien und Straßendecken verwendet. Die Strahlungsquelle, der Absorber und der Strahlungsdetektor sind dabei in einer Sonde untergebracht, die entweder auf das Meßobjekt aufgelegt (Oberflächensonde) oder in das Meßobjekt

eingeführt (Bohrlochsonde) wird. Das andere Verfahren arbeitet mit einem Einkanalimpulshöhenanalysator (Abb. 140). Seine Kanallage wird so gewählt, daß nur die Quanten im Zählgerät registriert werden, die im Rückstreumaterial um 180° gestreut werden.

Bei einer solchen Anordnung entfällt nicht nur die aufwendige Abschirmung der Direktstrahlung, sondern man erreicht auch eine größere Meßgenauigkeit bei verhältnismäßig kleinen Aktivitäten, da die Geometrie sehr günstig gewählt werden kann.

Abb. 139 Prinzip der Dickenmessung durch Messung der Rückstreuung von γ-Strahlung

Abb. 140 Prinzip der Dickenmessung durch Messung der γ-Rückstreuung mit einem Impulshöhenanalysator

12.3.3. Zubehör

1 Breitbandlinearverstärker
1 Einkanalanalysator
1 Szintillationszähler
1 Zählgerät
1 γ-Strahlungsquelle (^{137}Cs)
verschiedene Stahlrohre

12.3.4. Arbeitsanleitung

Nachdem eine Meßanordnung nach Abb. 140 aufgebaut ist, wird das Energiespektrum des ^{137}Cs ohne und mit Rückstreumaterial aufgenommen. Als Rückstreumaterial wird Stahl verwendet. Die Zählrate ist in Abhängigkeit von der Kanallage graphisch darzustellen und die Kanallage für die Rückstreumessungen zu ermitteln. Anschließend werden Rohrwanddickenmessungen an folgenden Stahlrohren durchgeführt:

a) Rohre verschiedener Dicke mit konstantem Außendurchmesser D,
b) Rohre konstanter Dicke und verschiedenen Außendurchmessern D.

12.3.5. Beispiel

Mit der Meßanordnung nach Abb. 140 wurde das Energiespektrum mit und ohne Rückstreuer aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 141 dargestellt.

Abb. 141 Spektren der γ-Strahlung von ^{137}Cs mit und ohne Stahlplatten als Rückstreumaterial

Abb. 142 Zählrate als Funktion der Wanddicke von Stahlrohren für Außendurchmesser von Stahlrohren von 82 mm und 113 mm

Als Rückstreukanallage wurde die Kanallage 27,5 V ermittelt. Bei dieser Kanallage und einer Kanalbreite von 2 V wurden Rohrwanddickenmessungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 142 und Abb. 143 dargestellt.

Abb. 143 Zählrate als Funktion des Außendurchmessers von Stahlrohren bei einer Rohrwanddicke von 6,2 mm

12.4. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts von Sand nach dem Neutronenstreuverfahren

12.4.1. Aufgabenstellung

Eine Neutronen-Feuchtigkeitsmeßeinrichtung ist zu eichen und der Feuchtigkeitsgehalt von Sand zu bestimmen.

12.4.2. Grundlagen [2], [3], [6], [8], [10]

Da die Abbremsung schneller Neutronen am wirksamsten durch Zusammenstöße mit Wasserstoffkernen erfolgt, kann durch Messung der im Meßgut auf thermische Energie abgebremsten Neutronen der Wasserstoffgehalt und damit der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt werden.

Die Zahl der gemessenen langsamen Neutronen ist vom Wasserstoffgehalt ψ abhängig, der in g Wasserstoff pro cm^3 angegeben wird. Die Meßanordnung besteht im Prinzip aus einer Neutronenquelle, dem Behälter für das Meßgut, dem Strahlungsdetektor und der Registrieranordnung. Als Neutronenquellen kommen Ra-Be-, Po-Be- oder Pu-Be-Quellen in Frage.

Als Strahlungsdetektor wird bei der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes am häufigsten das mit Bortrifluorid gefüllte Proportionalzählrohr verwendet.

Für die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes sind zwei Anordnungen möglich. Entweder befinden sich die Strahlungsquelle und der Strahlungsdetektor

auf der gleichen Seite des Meßgutes (Oberflächensonde), oder das Meßgut ist zwischen ihnen angeordnet. In beiden Fällen ist die gemessene Zählrate nicht nur vom Wasserstoffgehalt ψ, sondern auch vom Aufbau der Meßanordnung abhängig, so daß eine Eichung erforderlich ist. Als Eichsubstanzen werden Stoffe verwendet, deren ψ-Werte leicht rechnerisch oder experimentell ermittelt werden können.

Dabei gilt

$$\psi = \varphi \varrho a \tag{12.2}$$

mit

φ = g wasserstoffhaltige Substanz/g Gesamtsubstanz
ϱ = g Gesamtsubstanz/cm^3
a = g Wasserstoff/g wasserstoffhaltige Substanz.

Ist die wasserstoffhaltige Substanz Wasser, so ist φ gleich dem Feuchtigkeitsgehalt f in g H_2O pro g Gesamtsubstanz und

$$a = \frac{2\,\text{g}}{18\,\text{g}} = 0{,}111 .$$

Aus der Gleichung (12.2) ist zu erkennen, daß nur dann der Feuchtigkeitsgehalt mit Neutronen gemessen werden kann, wenn die Dichte der feuchten Substanz im voraus bekannt ist oder gleichzeitig mitbestimmt wird. Bei feuchten Meßgütern, die außer der Feuchtigkeit noch organisch gebundenen Wasserstoff oder Kristallwasser enthalten, muß dieser Anteil mit berücksichtigt werden.

Bei diesen Meßgütern (z. B. Kohle) ist eine Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes nur dann möglich, wenn außer der Dichte noch der Anteil des gebundenen Wasserstoffs bekannt ist.

12.4.3. Zubehör

1 Neutronenmeßsonde mit BF_3-Proportionalzählrohr und Neutronenquelle ^{239}Pu-Be,
1 Meßgutbehälter
1 Verstärker
1 Zählgerät
1 Waage
Eichmaterialien (Wasser, Methanol, Paraffin, Paraffin-Sand-Gemische, Sand)

12.4.4. Arbeitsanleitung

Nach Aufbau der Meßanordnung ist der Meßgutbehälter mit Wasser zu füllen, und die Arbeitsspannung des Proportionalzählrohres sowie die Diskriminatorspannung sind zu ermitteln. Danach wird die Zählrate für die vorbereiteten Meßproben bestimmt. Um den Feuchtigkeitsgehalt genügend genau ermitteln zu können, müssen mindestens 10^4 Impulse gezählt werden.

Der ψ-Wert wird nach der Gleichung (12.2) berechnet. Die Dichtebestimmung erfolgt durch Wägung des gefüllten Meßgutbehälters. Die Zählrate ist als Funktion von ψ graphisch darzustellen. Aus dieser Kurve kann die Zählrate als Funktion des Feuchtigkeitsgehalts für die in der Praxis vorkommenden Dichten von Sand berechnet und gezeichnet werden. Anschließend wird eine Sandprobe mit unbekanntem Feuchtigkeitsgehalt gemessen und f bestimmt. Die erreichte Meßgenauigkeit ist abzuschätzen.

12.4.5. *Beispiel*

Nach Aufbau der Meßanordnung wurden Arbeits- und Diskriminatorspannung festgelegt: $U_A = 2000$ V, $U_D = 20$ V. Dann konnten die Proben ausgemessen werden.

Die Meßwerte sind in Tabelle 18 zusammengestellt und die Eichkurve $z = f(\psi)$ in Abb. 144 graphisch dargestellt.

Tabelle 18: Meßprotokoll (Impulsvorwahl 10^5)

Material	z min^{-1}	ϱ $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}$	a $\frac{\mathrm{g\ H}}{\mathrm{g\ H\text{-}haltige\ Substanz}}$	φ $\frac{\mathrm{g\ H\text{-}haltige\ Substanz}}{\mathrm{g\ Substanz}}$	ψ $\frac{\mathrm{g\ H}}{\mathrm{cm}^3}$
Sand trocken	2191	1,583			
Paraffin fest	2863	0,322	0,148	1,0	0,048
Paraffin locker	2849	0,287	0,148	1,0	0,043
50% Paraffin 50% Sand	2609	0,490	0,148	0,5	0,036
40% Paraffin 60% Sand	2587	0,575	0,148	0,4	0,034
30% Paraffin 70% Sand	2526	0,682	0,148	0,3	0,030
20% Paraffin 80% Sand	2467	0,907	0,148	0,2	0,027
10% Paraffin 90% Sand	2340	1,158	0,148	0,1	0,017
5% Paraffin 95% Sand	2312	1,322	0,148	0,05	0,010
Methanol	4421	0,8	0,125	1,0	0,100
Wasser	4787	0,990	0,111	1,0	0,110
nasser Sand	2896 ± 9	1,926 ± 0,002	0,111		

Aus der Eichkurve wird die Zählrate als Funktion des Feuchtigkeitsgehalts für die Dichten 1,4 ··· 2,2 g cm^{-3} ermittelt (Abb. 145). Der Feuchtigkeitsgehalt der Meßprobe „nasser Sand" ergab sich zu

$$f = (0{,}293 \pm 0{,}005) \frac{\text{g Wasser}}{\text{g Substanz}} .$$

Abb. 144 Eichkurve der Neutronenmeßsonde: Zählrate als Funktion der Wasserstoffmenge/cm^3

Abb. 145 Zählrate als Funktion der Feuchtigkeit von Sand für verschiedene Dichten

Literatur

[1] Broda, E., und T. Schönfeld: Die technischen Anwendungen der Radioaktivität. Leipzig 1962.
[2] Hart, H.: Radioaktive Isotope in der Betriebsmeßtechnik. Berlin 1962.
[3] Koch, S.: Radioaktive Strahlenquellen in der Technik. Leipzig 1960.
[4] Hart, H., und E. Karstens: Radioaktive Isotope in der Dickenmessung. Berlin 1958.
[5] Jirkovský, R.: Schnellanalyse von Hüttenmaterialien nach dem β-Rückstreuverfahren. Isotopenpraxis **2** (1966) H. 5, S. 227.
[6] Löber, Chr.: Zur industriellen Anwendung von Feuchtemeßgeräten nach dem Neutronenrückstreuprinzip. Isotopenpraxis **2** (1966) H. 2, S. 96.
[7] Koch, S., und F. Schleife: Meßempfindlichkeit und Meßgenauigkeit quantitativer Analyse bei β-Rückstreuverfahren. Isotopenpraxis **1** (1965) H. 2, S. 78.
[8] Schuricht, V., und D. Hiemann: Ein dichteunabhängiges Neutronenfeuchtemeßgerät. Isotopenpraxis **1** (1965) H. 2, S. 82.
[9] Leuteritz, F.: Ein γ-Rückstreudickenmeßgerät mit hoher Meßgenauigkeit. Isotopenpraxis **1** (1965) H. 3, S. 100.
[10] Unger, K.: Eichverfahren für Neutronen-γ-Sonden zur Feuchtigkeits- und Dichtemessung im Boden. Isotopenpraxis **1** (1965) H. 1, S. 21.

13. GRUPPE
MARKIERUNGSVERFAHREN MIT RADIOAKTIVEN NUKLIDEN IN DER TECHNIK

Einführung [1]—[3]

Radioaktive Nuklide können verhältnismäßig leicht durch ihre Strahlung nachgewiesen werden. Man kann deshalb chemische oder physikalische Prozesse von Stoffen verfolgen, wenn diese in geeigneter Weise mit radioaktiven Atomen markiert (injiziert) sind. Die radioaktiven Isotope werden daher auch Leitisotope und das auf der Markierung beruhende Verfahren die Leitisotopenmethode genannt.

Durch die Strahlung der Radionuklide ist es möglich, geringe Mengen eines radioaktiven Stoffes aufzuspüren. Mit einem einfachen Glockenzählrohr können z. B. 10^{-18} Mol eines β-Strahlers nachgewiesen werden, der eine Halbwertszeit von einem Tag besitzt. Prinzipiell sind zwei Arten der Markierung zu unterscheiden. Erfolgt die Markierung mit einem Radionuklid des gleichen Elements wie der zu markierende Stoff, so spricht man von isotoper Markierung. Besitzt dagegen das radioaktive Nuklid eine andere Ordnungszahl als der markierte Stoff, so liegt eine nichtisotope Markierung vor. Ob isotope oder nichtisotope Markierung anzuwenden ist, hängt in erster Linie vom Untersuchungsobjekt ab. Eine chemische Identität des radioaktiven Indikators mit dem markierten Stoff ist bei den meisten Anwendungsverfahren in der Technik (Verschleißmessungen, Strömungs-

untersuchungen usw.) nicht erforderlich. Auf eine isotope Markierung kann hingegen nicht verzichtet werden, wenn Selbstdiffusionsvorgänge untersucht oder der Dampfdruck gemessen werden soll. Mit Hilfe des Markierungsverfahrens (auch Tracer-Methode genannt, nach dem englischen Wort trace = Spur, Fährte) werden hauptsächlich zwei Fragen beantwortet:

Welchen Weg geht der betreffende Stoff beim Transport durch ein untersuchtes System bzw. bei der Verteilung der Reaktion im untersuchten System und

mit welcher Geschwindigkeit geht diese Bewegung oder Reaktion vor sich.

Die Auswahl geeigneter Radionuklide für Markierungen erfolgt in mancher Hinsicht nach anderen Gesichtspunkten als bei den früher beschriebenen Anwendungsbeispielen. Während beim Durchstrahlungsverfahren und der Rückstreumethode langlebige Strahler gefordert werden, sollen Leitisotope häufig keine zu große Halbwertszeit besitzen. Die markierten Stoffe benetzen in vielen Anwendungsfällen Anlagen und Geräte, dringen in die Luft ein oder verunreinigen Arbeitsräume, die so schnell wie möglich wieder aktivitätsfrei werden müssen. Aus Strahlenschutzgründen wird deshalb oft verlangt, daß die Radioaktivität innerhalb weniger Tage abgeklungen sein soll.

Die zur Markierung notwendige Aktivität der radioaktiven Substanz ist wegen der empfindlichen Nachweisverfahren oft gering; sie richtet sich nach den Kenngrößen der Meßanordnung und der Menge des zu markierenden Materials.

Im folgenden werden einige Beispiele für die Anwendung des Markierungsverfahrens in der Technik gegeben. Erwähnt sei, daß das Markierungsverfahren besondere Bedeutung in der chemischen, biologischen und medizinischen Forschung gefunden hat.

13.1. Messung von Gasgeschwindigkeiten nach dem Zweipunktverfahren

13.1.1. Aufgabenstellung

Es ist die mittlere Geschwindigkeit eines in einer Rohrleitung strömenden Gases (techn. Stickstoff) zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist ^{85}Kr stoßartig in die Gasleitung zu injizieren und die mittlere Laufzeit der Indikatorsubstanz in einer Meßstrecke, die durch zwei Zählrohre begrenzt wird, zu ermitteln.

13.1.2. Grundlagen [2]—[6]

Markiert man ein strömendes Medium stoßartig (am besten in Form einer Diracschen δ-Funktion) mit einem radioaktiven Indikator, dann verbreitet sich die injizierte Indikatorsubstanz vom Zeitpunkt der Zugabe an in dem markierten System. Infolge der Strömungsverhältnisse wächst die Ausdehnung der injizierten Indikatorsubstanz mit zunehmendem Strömungsweg. Ist die Markierungszeit

sehr klein, so wird die Rohrleitung von einer „Indikatorwolke" durchströmt, deren zeitliches Verhalten durch die Funktion

$$A_{\mathrm{spez}}(t) = Q\left(m\frac{t}{t_{\max}}\right)^m \exp\left\{-m\frac{t}{t_{\max}}\right\} \tag{13.1}$$

beschrieben wird. Darin bedeutet $A_{\mathrm{spez}}(t)$ die spezifische Aktivität, t die Strömungszeit, $t_{\max}$ die Zeit, zu der die Funktion (13.1) ein Maximum durchläuft, Q einen Proportionalitätsfaktor und m einen Parameter, der von den Strömungsverhältnissen abhängt.

Bringt man außen an der Rohrleitung Strahlungsdetektoren an, dann sind die in den Detektoren ausgelösten Zählraten z der vorbeiströmenden spezifischen Aktivität direkt proportional:

$$z \sim A_{\mathrm{spez}}(t). \tag{13.2}$$

Die Registrierung der in den Detektoren ausgelösten Zählraten auf einem schreibenden Meßgerät, z. B. einem Schnellschreiber oder einem Schleifenoszillographen, muß mit einem integrierenden Meßgerät (Zeitkonstante τ) erfolgen. Am Ausgang des integrierenden Meßgerätes liegt dann eine Spannung $U(t)$ vor. Für die üblichen Integrationsschaltungen mit RC-Glied gilt die Gleichung

$$U(t) = \frac{qR}{\tau} \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} \int z(t) \exp\left\{\frac{t}{\tau}\right\} \mathrm{d}t. \tag{13.3}$$

In dieser Gleichung ist $\tau = RC$ die Zeitkonstante des Impulsdichtemessers, R der Widerstand des Integrationsgliedes und q die Ladungsmenge, die je Impuls dem Integrator zugeführt wird. Gleichung (13.3) gilt nur für den Fall, daß die Ladungsmenge q unabhängig von der Impulsdauer, die Impulsdauer klein gegen den Impulsabstand und die Spannung U klein gegen die Impulshöhe ist.

Um die Abbildung der Eingabefunktion $z(t)$ am Integratorausgang genügend scharf zu erhalten, muß die Zeitkonstante $\tau \ll t_{\max}/m$ sein.

Beim Zweipunktverfahren werden zwei Detektoren D_1 und D_2 an der Rohrleitung angeordnet. Wenn die injizierte Indikatorwolke an den Detektoren vorbeiströmt, werden dort die Zählraten z_1 und z_2 ausgelöst. Jede dieser Zählraten wird einem Integrator (Impulsdichtemesser) mit kleiner Zeitkonstante zugeführt und über einen Verstärker an die Meßschleifen eines Schleifenoszillographen angepaßt.

Die mittleren Verweilzeiten der Indikatorsubstanz im Bereich der Detektoren D_1 und D_2 seien $\bar{t}_1$ und $\bar{t}_2$. Dann ist die mittlere Laufzeit $\overline{\Delta t}$ der Indikatorsubstanz in der Meßstrecke (gegeben durch den Abstand Δs der beiden Detektoren):

$$\overline{\Delta t} = \bar{t}_2 - \bar{t}_1, \tag{13.4}$$

und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich zu

$$\bar{v} = \frac{\Delta s}{\overline{\Delta t}}. \tag{13.5}$$

Aus den gemessenen Kurven $U_1(t)$ und $U_2(t)$ erhält man die mittleren Verweilzeiten wie folgt:

$$\bar{t}_n = \frac{\int\limits_0^\infty U_n(t)\, t\, \mathrm{d}t}{\int\limits_0^\infty U_n(t)\, \mathrm{d}t}. \tag{13.6}$$

Näherungsweise gilt

$$\bar{t}_n = \frac{\sum\limits_{i=1}^{k} U_{n_i}(t_i)\, t_i\, \Delta t}{\sum\limits_{i=1}^{k} U_{n_i}(t_i)\, \Delta t}. \tag{13.7}$$

Das Zeitintervall Δt muß so klein gewählt werden, daß $U_i(t_i)$ in diesem Bereich als lineare Funktion von t betrachtet werden kann. Das Zweipunktverfahren bietet im Vergleich zu anderen Geschwindigkeitsmeßverfahren den Vorteil, daß querschnittverändernde Vorrichtungen nicht in die Prüfleitung eingebaut werden müssen, so daß die Strömungsverhältnisse nicht beeinflußt werden. Es wird daher in der Praxis oft angewendet.

13.1.3. Zubehör

2 Zählrohre
2 Impulsdichtemesser
2 Verstärker
1 Zeitmarkengeber
1 Schleifenoszillograph
1 Meßleitung mit zwei dünnen Al-Fenstern (Strahlenaustrittsfenster)
1 Injektionsapparatur für ^{85}Kr
1 Druckflasche für ein technisches Gas (N_2 oder Ar)

13.1.4. Arbeitsanleitung

In der Rohrleitung befinden sich einige Fenster aus Aluminium, damit die β-Strahlung des Nuklids ^{85}Kr aus dem Rohrinnern nach außen treten kann. In einem Abstand von einigen Metern werden Glockenzählrohre vor den Strahlenaustrittsfenstern befestigt. Dann werden die Zählrohre mit den Impulsdichtemessern entsprechend Abb. 146 verbunden. Zur Anpassung der Impulsdichtemesserausgänge an die Meßschleifen MS_1 und MS_2 dienen Gleichspannungsverstärker. Die dritte Meßschleife wird mit dem Zeitmarkengeber verbunden. Die Impulsdichtemesser werden zuerst auf den größten Meßbereich geschaltet. Durch einen Vorversuch ist festzustellen, ob der Oszillograph richtig ausgesteuert

wird. Zu diesem Zweck werden etwa 1 ··· 2 mCi ^{85} Krin die Gasströmung injiziert und Verweilzeitkurven aufgenommen. Auf dem Meßstreifen ist dann zu erkennen, ob der richtige Meßbereich am Impulsdichtemesser und eine günstige Vorschubgeschwindigkeit für das Registrierpapier eingestellt wurde. Die Maxima der Verweilzeitkurven $U(t)$ müssen unbedingt auf dem Meßstreifen sichtbar sein.

Nach der richtigen Wahl der Meßbereiche werden wieder 1 ··· 2 mCi ^{85}Kr in die Rohrleitung injiziert. Zum Markierungszeitpunkt muß der Streifentransport des Schleifenoszillographen eingeschaltet werden. Der Durchgang des Indikators

Abb. 146 Meßanordnung zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit nach dem Zweipunktverfahren

durch die Meßstrecke kann visuell am Anzeigeinstrument des stromabwärts gelegenen Impulsdichtemessers beobachtet werden. Nachdem die Indikatorwolke am zweiten Zählrohr vorbeigeströmt ist, läßt man den Schleifenoszillographen noch einige Zeit laufen (etwa 10 s), damit die gesamte $U(t)$-Kurve registriert wird.

Unter Verwendung der Beziehungen (13.4), (13.5), (13.7) und des Schleifenoszillogramms wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Meßstrecke berechnet.

13.1.5. *Beispiel*

In eine Rohrleitung von 100 mm Durchmesser wurden 2 mCi ^{85}Kr stoßartig injiziert. Die beiden Zählrohre befanden sich in 2,5 m Abstand voneinander. Zum

Markierungszeitpunkt wurde der Streifentransport eingeschaltet. Die von jedem Detektor registrierten $U(t)$-Kurven wurden nach dem photographischen Entwickeln des Meßstreifens auf Millimeterpapier übertragen (Abb. 147).

Abb. 147 Schleifenoszillogramme (maßstabsgerecht vergrößert)

Die Maßstabsvergrößerung erleichtert die graphische Integration. Zur Auswertung der Meßkurven wurde eine Intervallbreite von $\Delta t_i = \text{const} = 0{,}5$ s gewählt. Eine entsprechende Zeitskala ist in Abb. 147 eingetragen. Man erhält die mittlere Laufzeit der Indikatorwolke unter Verwendung der Beziehungen (13.4) und (13.7):

$$\overline{\Delta t} = \frac{2271{,}40}{144{,}80} \cdot 0{,}5 \text{ s} - \frac{492{,}70}{79{,}30} \cdot 0{,}5 \text{ s} = 4{,}74 \text{ s}.$$

Die mittlere Geschwindigkeit ergibt sich damit zu

$$\bar{v} = \frac{2{,}50 \text{ m}}{4{,}74 \text{ s}} = 0{,}53 \text{ m s}^{-1}.$$

13.2. Verschleißmessungen

13.2.1. Aufgabenstellung

Der Abrieb von radioaktiv markierten Zinkstiften, die auf einer Stahlplatte unter Druck bewegt werden, ist in Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen.

13.2.2. Grundlagen [2], [7]

Der Verschleiß bewegter Maschinenteile wird in der Technik häufig mit radiometrischen Verfahren bestimmt. Gegenüber anderen Methoden der Verschleißmessung hat ein radiometrisches Verfahren den Vorteil, daß es unter normalen Betriebsbedingungen durchgeführt und die Verschleißmenge unmittelbar bestimmt werden kann. Die untere Grenze des nachweisbaren Abriebs wird durch die meßtechnisch erfaßbare kleinste Aktivität bestimmt und liegt bei etwa 10^{-8} g. Die radioaktive Markierung des zu untersuchenden Systems kann dabei auf verschiedene Weise erfolgen:

a) Aktivierung durch Neutronenbestrahlung im Reaktor,
b) Zugabe radioaktiven Materials beim Schmelzen oder Gießen,
c) Einsetzen von radioaktiv markierten Stiften,
d) galvanische Auftragung radioaktiver Schichten,
e) Diffusion radioaktiver Substanz in den zu untersuchenden Körper.

Die notwendige spezifische Aktivität an der Oberfläche des Verschleißteiles ist von der verwendeten Meßmethodik abhängig und beträgt einige mCi pro g Substanz.

Während der Messung nimmt infolge Abriebs die Aktivität des Verschleißteils ab, und die markierten Abriebteilchen gelangen in oder an vorher inaktives Material. Für die Bestimmung der Verschleißmenge gibt es zwei Methoden. Am häufigsten wird die Aktivität des Abriebs an vorher inaktivem Material bestimmt, z. B. im Schmier- oder Kühlmittel, an Spänen, Laufflächen usw. Bei Flüssigkeiten erfolgt die Messung entweder diskontinuierlich durch Entnahme von Proben oder kontinuierlich, wenn der Flüssigkeitsstrom ganz oder teilweise durch eine Meßkammer geleitet wird. Bei dieser Methode ist die Meßempfindlichkeit am größten.

Wenn dieses Verfahren nicht anwendbar ist, wird die Abnahme der Aktivität am radioaktiv markierten Verschleißteil selbst gemessen. So kann z. B. der Abrieb an radioaktiv markierten Kraftfahrzeugreifen nach einer bestimmten Laufzeit ermittelt werden.

Eine andere Möglichkeit, die Verschleißmenge zu bestimmen, ist durch nachträgliche Aktivierung der Verschleißpartikeln im Kernreaktor gegeben.

13.2.3. Zubehör

1 Verschleißmeßeinrichtung
1 Zählgerät
1 Abschirmkammer
1 Flüssigkeitszählrohr

13.2.4. *Arbeitsanleitung*

In einem Behälter ist eine auf drei radioaktiv markierten Stiften ruhende Scheibe so angeordnet, daß sie durch einen Elektromotor gedreht werden kann (Abb. 148). Bei der Drehbewegung tritt ein Abrieb an einer Stahlunterlage auf.

Abb. 148
Vereinfachte Darstellung der Verschleißmeßeinrichtung

Als Schmiermittel werden 75 ml dünnflüssiges Öl benutzt. Zu verschiedenen Zeiten nach Beginn des Verschleißvorganges werden Ölproben zu je 15 ml entnommen und in einem Flüssigkeitszählrohr ausgemessen. Anschließend werden die Ölproben wieder der Verschleißmeßeinrichtung zugeführt. Unter der Voraussetzung, daß zwischen den Probenentnahmen eine völlige Durchmischung erfolgt, ist die jeweils gemessene Zählrate proportional der gesamten Verschleißmenge zum Zeitpunkt der Probenentnahme. Nach Beendigung des Versuchs wird das Öl abgelassen und als radioaktiver Abfall aufbewahrt. Der Verschleißbehälter muß anschließend mit etwa 100 ml Öl ausgespült werden. Die Aktivität des Spülöls wird bestimmt und dient zur Korrektion der Meßwerte. Um zwischen Zählrate und Abriebmenge eine Beziehung herzustellen, ist etwa 1 mg von einem Stift abzutrennen, zu wägen und in 1 ml konzentrierter Salzsäure zu lösen. Mit Öl wird auf 15 ml aufgefüllt, eine Emulsion hergestellt und ihre Aktivität ermittelt. Der Meßwert dieser Probe kann ohne großen Fehler als Eichwert verwendet werden.

13.2.5. *Beispiel*

Mit einem Zylinderzählrohr wurde zunächst die Verschleißeinrichtung auf radioaktive Verseuchung untersucht. Eine Erhöhung des Nulleffekts konnte nicht festgestellt werden. Die Verschleißeinrichtung wurde zusammengebaut und mit 75 ml Öl gefüllt. Bei einem Druck der Stifte gegen die Stahlplatte von etwa 5 kp cm^{-2} betrug die Drehzahl etwa 100 min^{-1}. Alle 15 min wurde eine Ölprobe von 15 ml entnommen und in einer Abschirmkammer mit einem Flüssigkeitszählrohr ausgemessen. Die Abb. 149 zeigt die Meßergebnisse (Kurve 1). Nach kurzer Einlaufzeit stellte sich eine konstante Verschleißgeschwindigkeit von

$$\frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{2300 \text{ min}^{-1}}{\text{h}}$$

ein. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Öl abgelassen und die Anordnung mit 100 cm³ Öl ausgespült. Die Messung des Spülöls ergab eine Restzählrate von $z = 1450\ \text{min}^{-1}/15$ ml. Daraus folgt ein Restabrieb, der einer Zählrate von $z = 1940\ \text{min}^{-1}$, bezogen auf 15 ml Probenentnahme, entspricht. Unter Berücksichtigung dieses Korrektionswertes ergibt sich die Kurve 2 in Abb. 149, die den tatsächlichen Verschleißverlauf unter der Annahme darstellt, daß das Verhältnis Restabrieb zu Gesamtabrieb während der gesamten Meßzeit konstant ist.

Abb. 149
Zählrate als Funktion der Laufzeit der Verschleißmeßeinrichtung
Kurve 1: gemessener Verschleißverlauf,
Kurve 2: korrigierter Verschleißverlauf

Anschließend wurde ein Span mit einer Masse von 4,3 mg vom aktiven Material abgenommen und in 1 ml Salzsäure gelöst. Diese Lösung wurde auf 15 ml mit Öl aufgefüllt und emulgiert. Die Emulsion ergab im Zählrohr eine mit dem Auflösungsfaktor korrigierte Zählrate von $17350\ \text{min}^{-1}/15$ ml. 1 mg aktives Messing entspricht somit einer Zählrate von $4040\ \text{min}^{-1}/15$ ml. Da im Zählrohr ein Fünftel der gesamten Ölmenge und damit des gesamten Abriebs enthalten war, entspricht der Zählrate von $4000\ \text{min}^{-1}$ ein Abrieb von 5 mg Messing.

Wenn der geradlinige Teil der Kurve 2 ausgewertet wird, ergibt sich eine Verschleißgeschwindigkeit von 34 mg Abrieb pro cm² Lauffläche und Stunde.

13.3. Radiometrische Messung und Auswertung von Verweilzeitspektren in kontinuierlich arbeitenden chemischen Reaktoren

13.3.1. Aufgabenstellung

Es sind die Verweilzeitspektren eines Durchlaufrührkessels, einer sechsstufigen Rührkaskade und eines chemischen Modellreaktors zu bestimmen. Die Ergebnisse sind graphisch darzustellen und auszuwerten. Vom Modellreaktor ist durch Vergleich mit einer Kaskade die effektive Rührstufenzahl n zu ermitteln, die Summenkurve ist darzustellen und die mittlere Verweilzeit zu bestimmen.

13.3.2. Grundlagen [8]—[10]

Chemische Prozesse können im industriellen Maßstab im Satzbetrieb („Chargenbetrieb") oder im Fließbetrieb durchgeführt werden. Die Forderung nach Rationalisierung der Produktionsverfahren verleiht dem Fließbetrieb zunehmende Bedeutung. Während im Satzbetrieb die Verweilzeit durch die Zeit zwischen Füllung und Ablassen des chemischen Reaktors gegeben ist, ergibt sich für den Fließbetrieb rein rechnerisch die Verweilzeit t_q (technologische Verweilzeit) aus dem Verhältnis vom Reaktorvolumen V zum Durchsatz q

$$t_q = V/q. \tag{13.8}$$

Es ist jedoch keineswegs der Fall, daß alle Teilchen der Reaktionspartner, die den Reaktor zu einem Zeitpunkt $t = 0$ betreten haben, diesen genau nach der Zeit t_q wieder verlassen. Infolge der in axialer Richtung wirkenden Vermischungsprozesse (effektive axiale Diffusion), hervorgerufen durch die Wirkung des Rührens oder die durch Einbauten und Füllkörper bedingten strömungstechnischen Verhältnisse, ist die Verweilzeit der einzelnen Teilchen unterschiedlich. Sie verlassen den Reaktor mit der Zeit t_q nur im Mittel, so daß die aus (13.8) erhaltene theoretische Verweilzeit gleich der mittleren Verweilzeit $\bar{t}$ der Teilchen im Reaktor ist:

$$t_q = \bar{t}. \tag{13.9}$$

Die eigentlichen Verweilzeiten der Teilchen schwanken um diesen Mittelwert. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen den Reaktor im Zeitintervall zwischen t und $t + \mathrm{d}t$ wieder verläßt, nimmt für jedes betrachtete Intervall einen unterschiedlichen Betrag an, dessen Verteilung über die Zeit t man als Verweilzeitspektrum bezeichnet.

Die experimentelle Bestimmung der genannten Verteilung ist relativ einfach durchführbar. Hierzu muß eine große Zahl n_0 markierter Teilchen zur Zeit $t = 0$ gleichzeitig in den Frischzulauf eingeführt und am Ausgang die relative Häufigkeit

$$h = \frac{n\left(\overline{t, t + \mathrm{d}t}\right)}{n_0} \tag{13.10}$$

der Teilchen gemessen werden, die im Zeitintervall $\overline{t, t + \mathrm{d}t}$ den Reaktor verlassen. Diese Messung kann durch Probenentnahme oder auf eine andere geeignete Weise erfolgen.

Ein solches Markierungsverfahren bezeichnet man als ideale Stoßmarkierung. Mathematisch ist sie in Form einer Diracschen δ-Funktion darstellbar. Radioaktive Indikatoren sind zur Durchführung von Stoßmarkierungen gut geeignet. Sie lassen sich in hochkonzentrierter Form (hohe spezifische Aktivität, trägerarme Form) darstellen und können somit die Bedingung der gleichzeitigen Einführung in den Reaktor gut erfüllen.

Das Verhalten eines kontinuierlich arbeitenden chemischen Reaktors kann nach der Form des Verweilzeitspektrums beurteilt werden.

In Abb. 150 sind ein solches Verweilzeitspektrum und die Summenkurve in den Koordinaten

Indikatorkonzentration c (c ist proportional n/n_0) — Verweilzeit t

dargestellt. Der Verlauf der Kurve ist typisch für viele in der Praxis verwendeten chemischen Reaktoren. Zum Zeitpunkt der Zugabe ist zunächst noch keine Indikatorsubstanz nachweisbar. Nur wenige Teilchen gelangen infolge der intensiven Rührwirkung oder der turbulenten Strömung sofort in den Ausfluß („short circuiting"). Dann steigt jedoch die Konzentration an und erreicht nach einer

Abb. 150 Verweilzeitspektrum und Summenkurve

bestimmten Zeit t_m das Maximum c_m. Entsprechend der Definition des Verweilzeitspektrums wollen wir diese Zeit als häufigste oder die wahrscheinlichste Verweilzeit verzeichnen. Sie fällt mit der mittleren Verweilzeit

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty c\, t\, \mathrm{d}t}{\int_0^\infty c\, \mathrm{d}t} \tag{13.11}$$

im allgemeinen nicht zusammen, sondern ist meist kleiner als diese. Die Kurven sind in der Regel asymmetrisch und nach rechts verschoben (Schweifbildung).

Eine weitere wichtige Größe, die für den Praktiker von gewissem Interesse ist, ist die Zeit, bei der die Hälfte der Markierungssubstanz die Anlage verlassen hat. Dieser Mittelwert $t_{1/2}$ wird in der mathematischen Statistik als Medianwert bezeichnet und darf mit dem eigentlichen Mittelwert $\bar{t}$ (mathematische Erwartung) nicht verwechselt werden. Die Definitionsgleichung für den Medianwert lautet:

$$\frac{\int_0^{t_{1/2}} c\, \mathrm{d}t}{\int_0^\infty c\, \mathrm{d}t} = 0{,}5. \tag{13.12}$$

Für eine Reihe von Modellreaktoren kann der mathematische Ausdruck des Verweilzeitspektrums abgeleitet werden. Wir wollen hiervon drei wichtige Typen betrachten:

a) Der ideale Durchlaufrührkessel (Abb. 151)

Abb. 151
Verweilzeitspektrum für einen idealen Durchlaufrührkessel

Charakteristisch für den idealen Durchlaufrührkessel ist die intensive Durchmischung der Reaktionsmasse infolge der Wirkung des Rührers über das gesamte Reaktorvolumen. Bei Zugabe der markierten Teilchen in Form einer Stoßmarkierung werden diese sofort über das gesamte Reaktorvolumen gleichmäßig verteilt, so daß sich eine Konzentration einstellt, die zur Zeit $t = 0$ am größten ist. Die Indikatorsubstanz wird durch den Frischzulauf stetig verdünnt und nimmt somit in Form einer abklingenden Exponentialfunktion

$$c = c_0 \, e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{13.13}$$

ab. Hier ist

- c die Konzentration des Indikators;
- c_0 die Ausgangskonzentration des Indikators;
- τ die mittlere Verweilzeit im Kessel ($\tau = \bar{t}$).

Der ideale Durchlaufrührkessel ist zugleich ein Modell für alle Reaktoren mit totaler Rückvermischung. Es gilt $t_m = 0$.

b) Das lange Reaktionsrohr

Im Gegensatz zum idealen Durchlaufrührkessel durchströmen hier die markierten Teilchen den Reaktor ohne jegliche axiale Vermischung mit einheitlicher Verweilzeit. Es liegt eine ideale Pfropfströmung vor:

$$t_m = t_{1/2} = \bar{t} = t_q . \tag{13.14}$$

Das Verweilzeitspektrum hat die Form einer Diracschen S-Funktion.

c) Die Rührkesselkaskade

Durch Hintereinanderschalten mehrerer idealer Rührkessel erhält man ein Modell, das sich bezüglich der Rührwirkung zwischen den beiden Grenzfällen — vollständige Vermischung und ideale Pfropfströmung — einordnen läßt: die

ideale Rührkessel- oder Mischkaskade. Ihr Verweilzeitspektrum kann durch folgende Beziehung dargestellt werden:

$$c = c_0 \frac{1}{m!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^m e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{13.15}$$

mit $m = n - 1$ und n = Zahl der hintereinandergeschalteten Kessel.

In (13.15) ist n, die Zahl der hintereinandergeschalteten Kessel (Rührstufen- oder Mischstufenzahl), als Parameter enthalten. Abb. 152 zeigt die Kurven für einige n mit der Abszisseneinteilung $\frac{t}{\tau}$.

Abb. 152
Verweilzeitspektren von n-stufigen Rührkesselkaskaden

Wie aus (13.15) leicht abzuleiten ist, gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} t_q &= \bar{t} = n\tau; \\ t_m &= m\tau. \end{aligned} \tag{13.16}$$

Die Rührkesselkaskade ist zugleich ein Modell für kontinuierlich betriebene Anlagen, die nicht in einzelne mit Rührern versehene Kessel unterteilt sind, deren Wirkung jedoch der einer Kaskade ähnlich ist (cell model).

Die Frage, ob für technologische Berechnungen einer beliebigen kontinuierlich betriebenen Anlage das Mischkaskadenmodell zugrunde gelegt werden kann, muß mit Hilfe eines geeigneten Auswertungsverfahrens der gemessenen Verweilzeitspektren entschieden werden. Die gemessene Kurve muß der einer Rührkaskade, bestehend aus n Kesseln, ähnlich sein.

Der Vergleich wird am besten mit Hilfe einer Funktion φ_B vorgenommen, die wie folgt definiert ist:

$$\varphi_B(H, n) = \frac{t_m}{t_b - t_a}. \tag{13.17}$$

Es bedeutet

H die horizontale Hilfslinie ($H = c/c_m = \text{const}$);
t_a den ersten Schnittpunkt von H mit der Verweilzeitkurve;
t_b den zweiten Schnittpunkt von H mit der Verweilzeitkurve.

Die Ermittlung der Funktion φ_B aus einer gemessenen Verweilzeitkurve ist relativ einfach (Abb. 153). Zunächst wird die Abszisse des Kurvenmaximums t_m festgestellt, danach für verschiedene H-Werte ($H = 0{,}1$; $0{,}2$; ...; $0{,}9$) die Differenzen $t_b - t_a$ abgelesen und durch den Wert von t_m dividiert. Man erhält einen Satz φ_B-Werte, der mit dem entsprechenden Wertesatz der idealen Rührkaskade übereinstimmen muß.

Abb. 153 Verweilzeitverteilung einer Modellanlage

Die theoretischen φ_B-Werte der idealen Rührkaskade wurden aus (13.15) berechnet und sind in Tabelle 21 in Abhängigkeit von n für $H = 0{,}1$; $0{,}2$; $0{,}3$; ...; $0{,}9$ verzeichnet. Zur praktischen Durchführung des Vergleichs müssen die aus der experimentellen Kurve ermittelten $\varphi_B(H)$-Werte in der Tabelle aufgesucht und die ihnen zugeordneten n gefunden werden. Entspricht der untersuchte Reaktor dem Kaskadenmodell, so wird für alle H *ein* n gefunden, das nur infolge der statistischen Schwankungen der Verweilzeitkurve gewisse Abweichungen von einem bestimmten Wert haben darf. Treten systematische Abweichungen in den n-Zahlen auf, so ist das Kaskadenmodell auf den untersuchten Reaktor nicht anwendbar.

13.3.3. Zubehör

Modellreaktoren
Strömungsmesser
^{90}Y-Lösung bzw. UX_1/UX_2-Lösung
Chromschwefelsäure
Fortunapipette
Stoppuhr
20 Bechergläser (50 ml)
1 Flüssigkeitszählrohr
1 komplette Meßanordnung

13.3.4. Arbeitsanleitung

Der Durchsatz der Kaskade wird auf 1 l/min eingestellt, und nach dem Erreichen eines stationären Zustandes wird mit der Untersuchung des letzten Kessels der Kaskade begonnen. Dieser Kessel soll auf seine Eigenschaften als idealer Durchlaufrührkessel untersucht werden. Die Zugabe der Aktivität erfolgt stoßartig. Es werden etwa 20 μCi ^{90}Y benutzt, die mit etwa 1 ml konzentrierter Chromschwefelsäure versetzt sind. (Die Chromschwefelsäure ermöglicht durch ihren Farbeffekt eine Kontrolle des Aktivitätsstoßes und verhindert die Adsorption des Radionuklids an den Glaswänden.)

Die Probenahme erfolgt durch Auffangen von etwa 50 ml H_2O im Ausfluß. Hiervon werden 15 ml im Flüssigkeitszählrohr ausgemessen. Die Probenahme hat zu Beginn in kürzestmöglichen Abständen zu erfolgen und ist über 5 min in Abständen von 0,5 min fortzusetzen.

In gleicher Weise wird das Verweilzeitspektrum der Kaskade aufgenommen. In den ersten Kessel werden etwa $0{,}6 \cdot 10^6$ Imp/min ^{90}Y-Chromschwefelsäuregemisch stoßartig eingegeben ($t = 0$), und es wird über 30 min gemessen.

An einem weiteren Modellreaktor wird entsprechend einer speziellen Anweisung ebenfalls das Verweilzeitspektrum ermittelt und entsprechend der Aufgabenstellung ausgewertet.

13.3.5. Beispiele

In einer Modellanlage wurden die in Spalte 4 der Tabelle 19 verzeichneten Zählraten gemessen (Abb. 153).

Der Nulleffekt ist bereits abgezogen. Der Mittelwert wird durch die Näherungsformel (vgl. (13.11))

$$\bar{t} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{k} z_i t_i \Delta t_i}{\sum\limits_{i=1}^{k} z_i \Delta t_i} \tag{13.18}$$

berechnet.

Die Auswertung zur Ermittlung der Rührstufenzahl ist aus der Tabelle 20 ersichtlich.

Die φ_B-Werte sind aus Tabelle 21 zu interpolieren.

Bei häufiger Lösung derartiger Probleme empfiehlt es sich, eine graphische Darstellung im doppelt logarithmischen Maßstab anzufertigen (H als Parameter).

13.4. Untersuchung von Mischungsvorgängen

13.4.1. Aufgabenstellung

Es ist die Durchmischung eines festen Stoffes in einer Kugelmühle in Abhängigkeit von der Mischzeit zu untersuchen.

Tabelle 19: Wertetabelle zur Ermittlung der mittleren Verweilzeit $\bar{t}$

i	Zeit t_i min	Δt_i min	z_i min^{-1}	$z_i t_i \Delta t_i$	$z_i \Delta t_i$	$\sum_{i=1}^{i \leqq k} z_i \Delta t_i$	S_i
1	0,5	0,5	12	3	6	6	0,002
2	1,0	0,5	98	49	49	55	0,016
3	1,5	0,5	206	154	103	158	0,045
4	2,0	0,5	327	327	163	321	0,090
5	2,5	0,5	402	502	201	522	0,147
6	3,0	0,5	525	787	262	784	0,221
7	3,5	0,5	564	987	282	1066	0,301
8	4,0	0,5	581	1162	290	1356	0,382
9	4,5	0,5	571	1285	285	1641	0,463
10	5,0	0,5	530	1325	265	1906	0,538
11	5,5	0,5	498	1370	249	2155	0,608
12	6,0	0,5	460	1380	230	2385	0,673
13	6,5	0,5	401	1303	200	2585	0,729
14	7,0	0,5	355	1242	177	2762	0,779
15	7,5	0,5	305	1144	152	2914	0,822
16	8,0	0,5	253	1012	126	3040	0,857
17	8,5	0,5	214	909	107	3147	0,887
18	9,0	0,5	181	814	90	3237	0,913
19	9,5	0,5	145	689	72	3309	0,933
20	10,0	0,5	126	630	63	3372	0,951
21	10,5	0,5	97	509	28	3400	0,959
22	11,0	0,5	75	412	38	3438	0,970
23	11,5	0,5	50	288	25	3463	0,977
24	12,0	0,5	48	288	24	3487	0,983
25	12,5	0,5	36	225	18	3305	0,988
26	13,0	0,5	28	182	14	3519	0,992
27	13,5	0,5	23	155	12	3531	0,996
28	14,0	0,5	18	126	9	3540	0,998
29	14,5	0,5	9	65	4	3544	0,999
30	15,0	0,5	5	38	2	3546	1,000
			Summe:	19362	3546		

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^{k} z_i t_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{k} z_i \Delta t_i} = \frac{19362}{3546} = 5,46 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = 4,65 \text{ min}$$

$$t_m = 4,1 \text{ min}$$

Tabelle 20: Bestimmung der Rührstufenzahl n; $t_m = 4{,}1$ min

H	$t_b - t_a$ min	φ_B	m	n
0,1	10,9	0,376	2,8	3,8
0,2	8,8	0,466	3,1	4,1
0,3	7,7	0,532	2,9	3,9
0,4	6,6	0,621	3,0	4,0
0,5	5,7	0,719	3,0	4,0
0,6	4,8	0,854	3,1	4,1
0,7	4,1	1,000	2,9	3,9
0,8	3,2	1,281	2,9	3,9
0,9	2,2	1,863	3,0	4,0

Mittelwert*) von $n = 4{,}0$

*) Der Mittelwert darf nicht gebildet werden, wenn eine systematische Abhängigkeit von H zu verzeichnen ist.

Tabelle 21: Zahlenwerte der Funktion φ_B

n	H-Werte 0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,10	0,0366	0,0498	0,0633	0,0787	0,0975	0,1218	0,1558	0,2101	0,3251
0,15	0,0518	0,0695	0,0872	0,1070	0,1307	0,1607	0,2021	0,2674	0,4059
0,20	0,0656	0,0870	0,1082	0,1314	0,1588	0,1933	0,2405	0,3149	0,4732
0,30	0,0902	0,1176	0,1440	0,1725	0,2056	0,2471	0,3039	0,3935	0,5851
0,40	0,1118	0,1437	0,1741	0,2068	0,2446	0,2918	0,3565	0,4590	0,6789
0,50	0,1310	0,1667	0,2005	0,2366	0,2785	0,3308	0,4025	0,5163	0,7612
1	0,2061	0,2554	0,3017	0,3512	0,4088	0,4809	0,5804	0,7392	1,0829
1,5	0,2626	0,3219	0,3776	0,4374	0,5070	0,5945	0,7156	0,9091	1,3288
2	0,3094	0,3771	0,4408	0,5093	0,5892	0,6897	0,8290	1,0519	1,5359
3	0,3869	0,4686	0,5458	0,6290	0,7262	0,8487	1,0186	1,2910	1,8829
4	0,4514	0,5451	0,6338	0,7294	0,8412	0,9824	1,1781	1,4923	2,1753
5	0,5079	0,6122	0,7109	0,8175	0,9423	1,0999	1,3185	1,6694	2,4327
6	0,5587	0,6726	0,7805	0,8971	1,0336	1,2060	1,4453	1,8295	2,6654
7	0,6053	0,7280	0,8444	0,9701	1,1174	1,3035	1,5618	1,9767	2,8794
8	0,6486	0,7795	0,9038	1,0381	1,1954	1,3942	1,6703	2,1137	3,0785
9	9,6891	0,8278	0,9595	1,1018	1,2685	1,4793	1,7721	2,2423	3,2655
10	0,7275	0,8735	1,0121	1,1621	1,3377	1,5599	1,8683	2,3639	3,4424
15	0,8947	1,0729	1,2424	1,4256	1,6405	1,9122	2,2898	2,8963	4,2169
20	1,0353	1,2408	1,4362	1,6476	1,8955	2,2091	2,6449	3,3451	4,8697
30	1,2707	1,5219	1,7609	2,0196	2,3230	2,7069	3,2403	4,0977	5,9647
40	1,4689	1,7586	2,0345	2,3330	2,6832	3,1264	3,7423	4,7321	6,8878
50	1,6433	1,9671	2,2754	2,6090	3,0005	3,4959	4,1844	5,2910	7,7010
70	1,9458	2,3287	2,6933	3,0880	3,5510	4,1371	4,9516	6,2609	9,1123
100	2,3270	2,7844	3,2200	3,6916	4,2450	4,9453	4,9188	7,4836	10,892

13.4.2. Grundlagen [11]—[13]

Mischungsvorgänge spielen in der Technik eine bedeutende Rolle. Die zu mischenden Substanzen können in fester oder flüssiger Form oder auch als Gas vorliegen. Für die vielfältigen Mischprozesse wurden verschiedenartige Typen von Mischern entwickelt, die in der Literatur eingehend beschrieben sind.

Untersuchungen von Mischern mit Radionukliden werden in der Industrie aus folgenden Gründen vorgenommen:

a) Durch Korrelationsuntersuchungen der chemischen Zusammensetzung und der Standardabweichung in Abhängigkeit von der Mischzeit ergeben sich Zusammenhänge zwischen Mischungszustand und Verteilung der Radioaktivität.

b) Da die radiometrische Untersuchungsmethode sehr rasch und zuverlässig arbeitet, können Abweichungen im Mischprozeß sofort festgestellt werden. Das erleichtert die Fehlersuche, falls sich die Unbrauchbarkeit einer Charge nach mehreren Bearbeitungsgängen erweist.

c) Die radiometrische Untersuchung ist ein wichtiges Prüfverfahren für den Zustand der Mischapparatur. Je nach dem Grad des Verschleisses ergeben sich veränderte Werte der Standardabweichung in Abhängigkeit von der Mischzeit.

In diesem Versuch wird die Durchmischung von Festkörpern an einem speziellen Beispiel untersucht. Bei sorgfältiger Mischung von Festkörpern wird ein Gemisch erhalten, in dem die vermischten Substanzen in bestimmten konstanten Massen- oder Volumenteilen vorhanden sind. Ein solcher Mischprozeß wird simuliert, indem ein Teil einer homogenen Masse radioaktiv markiert wird und die Verteilung der radioaktiven Substanz nach verschiedenen Mischzeiten über das gesamte Volumen beobachtet wird. Entnimmt man einer auf diese Weise markierten Substanz nach einer bestimmten Mischungszeit eine Anzahl Proben, die über das gesamte Volumen verteilt sind, so ergeben sich für die einzelnen Meßstellen verschiedene Aktivitäten. Bildet man den Mittelwert der Aktivitäten und berechnet die Standardabweichung, so kann diese als Maß für den „Durchmischungsgrad" gelten. Eine große Standardabweichung besagt, daß die Substanz schlecht durchmischt ist.

Für eine berechtigte Angabe der Standardabweichung σ müssen alle Schwankungen des beobachteten Meßwertes gegenüber dem Mittelwert $\bar{I}$ statistischer Natur sein und der Gaußschen Fehlerverteilung unterliegen. Bei der Definition der Standardabweichung σ ist vorausgesetzt, daß der Mittelwert aus einer unendlichen Anzahl Messungen ($n \to \infty$) bestimmt wird. Da experimentell die Bedingung $n = \infty$ nicht erfüllt werden kann, nimmt die Standardabweichung die Bedeutung des Streuungsmaßes s für eine endliche Anzahl n an. Zur richtigen Einschätzung von s ist die Angabe von n unbedingt erforderlich. Da $s = f(n)$ selbst statistischen Schwankungen unterliegt, ist das Streuungsmaß nicht unmittelbar zur Charakterisierung der Güte eines Meßverfahrens geeignet, aber s kann mit Hilfe einer Korrekturfunktion $t(n, S)$ in die Standardabweichung

$$\sigma = t(n, S)\, s(n)$$

umgerechnet werden. S ist die statistische Sicherheit und gibt an, wieviel Prozent einer großen Anzahl Meßwerte im Bereich $\bar{I} - \sigma$ bis $\bar{I} + \sigma$ liegen.

Für das Streuungsmaß s der Einzelmessung gilt

$$s = \sqrt{\frac{[\gamma\gamma]}{n-1}}.$$

Dabei ist $[\gamma\gamma] = \sum_{i=1}^{n} \gamma_i^2$ mit $\gamma_i = \bar{I} - I_i$ und $\bar{I} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} I_i$.

I_i ist der i-te Meßwert, $\bar{I}$ der arithmetische Mittelwert und n die Anzahl der Messungen.

Das Streuungsmaß des Mittelwertes ergibt sich zu

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

Bestimmt man die Standardabweichung für verschiedene Durchmischungszeiten bei gleicher statistischer Sicherheit und aus der gleichen Anzahl Meßwerte, so unterscheiden sich Standardabweichung σ und Streumaß nur durch einen konstanten Faktor. Da nur die Änderung der Standardabweichung in Abhängigkeit von der Durchmischungszeit, jedoch nicht ihre absolute Größe interessiert, kann bei gleichbleibendem n und S statt σ das Streuungsmaß s verwendet werden.

13.4.3. Zubehör

1 Kugelmühle
etwa 1 mCi eines kurzlebigen Radionuklids (z. B. ^{42}K, ^{24}Na)
etwa 0,5 kg einer zu durchmischenden festen Substanz
1 Szintillationszähler mit Bohrlochkristall
1 Zählgerät

13.4.4. Arbeitsanleitung

Ungefähr ein Zehntel der zu verwendenden Substanz wird radioaktiv markiert. Die Kugelmühle wird zunächst mit der inaktiven Substanz zu zwei Dritteln gefüllt, danach werden einige Kugeln zugegeben und die radioaktive Substanz wird vorsichtig konzentriert eingebracht. Möglichst ohne zu schütteln, wird die Kugelmühle verschraubt und der Inhalt 3 s lang durchmischt. (Es empfiehlt sich, vorher einen inaktiven Blindversuch durchzuführen, um die Zeitnahme zu üben. Eventuell notiere man die Umdrehungszahl statt der Mischzeit.) Nach dem Mischen wird die Kugelmühle möglichst vorsichtig geöffnet, so daß zusätzliche Bewegungen des Mischgutes vermieden werden. Es sind 10 Proben (je $\approx 1\ \text{cm}^3$) von beliebigen Punkten der Oberfläche der Substanz zu entnehmen und in bereitgestellte Reagenzgläser zu füllen. Nach sorgfältigem Verschließen der Kugelmühle wird die Durchmischung fortgesetzt.

Auf diese Weise sind für 6 Mischzeiten jeweils 10 Proben zu entnehmen und im Bohrloch eines Szintillationszählers auszumessen.

Wegen der zu erwartenden Kontamination der Kugelmühle ist es zweckmäßig, ein kurzlebiges Radionuklid zu verwenden.

Die gemessenen Zählraten sind auf die Massen der Proben zu beziehen. Für die Mischzeiten t werden Mittelwert der Zählraten und Streuungsmaße s und s_m berechnet. $s = f(t)$ ist graphisch darzustellen und zu diskutieren.

13.4.5. Beispiel

Es wurde die Durchmischung von Kunststoffschnitzeln in einer Kugelmühle untersucht. Als radioaktiver Indikator diente ^{42}K. Die Mischzeiten betrugen 3 s, 12 s, 18 s, 60 s, 180 s und 480 s. Aus jeweils 10 Proben wurden s und s_m berechnet und in Abb. 154 in Abhängigkeit von der Durchmischungszeit dargestellt. Es ist ersichtlich, daß s sich nur im Bereich kleiner Mischzeiten ($t < 1$ min) stark ändert und mit längerer Mischdauer einem konstanten Wert zustrebt.

Abb. 154
Streuungsmaße der Einzelmessung s in Abhängigkeit von der Mischzeit

Literatur

[1] Broda, E., und Th. Schönfeld: Die technischen Anwendungen der Radioaktivität. Leipzig 1962.
[2] Koch, S., und H. Löffler: Markierte Atome in der Technik. Leipzig 1962.
[3] Hertz, G. (Herausgeber): Lehrbuch der Kernphysik, Band III. Leipzig 1962.
[4] Löffler, H.: in Handbuch der Technischen Betriebskontrolle, Bd. V, Kap. 17 (Strömungsmessungen). Leipzig 1967.
[5] Irmer, K., und H. Löffler: Technik **19** (1964) H. 8, S. 543–547.
[6] Pippel, W.: Chem. Techn. **17** (1965) H. 12, S. 729–738.
[7] Djatschenko, P. I.: Verschleißmessungen mit Hilfe radioaktiver Isotope. Berlin 1958.
[8] Schoenemann, K.: Der chemische Umsatz bei kontinuierlich durchgeführten Reaktionen. Dechema-Monographien Bd. 21. Weinheim 1952, S. 203–237.
[9] Levenspiel, D.: Chemical reaction engineering. New York 1962.
[10] Benedek, P., und Laszlo, A.: „Grundlagen des Chemieingenieurwesens". Leipzig 1965
[11] Brötz, W.: Grundriß der chemischen Reaktionstechnik. Weinheim 1958.
[12] Henglein, F. A.: Grundriß der chemischen Technik. Weinheim 1955.
[13] Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie, Band I. Leipzig 1965.

V. KAPITEL
TRENNUNG UND ANREICHERUNG VON RADIOELEMENTEN

14. GRUPPE
FÄLLUNGS- BZW. MITFÄLLUNGSREAKTIONEN

Einführung [1], [2]

Beim Arbeiten mit trägerfreien oder trägerarmen Radioelementen kann eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten auftreten, die in der üblichen Chemie keine Rolle spielen. Durch Adsorption an Glasoberflächen usw. und Bildung von Radiokolloiden verschwinden solche Mikromengen aus der Lösung und entziehen sich damit dem weiteren Experiment. Diese geringen Substanzmengen reichen bei Fällungsreaktionen nicht aus, daß das Löslichkeitsprodukt überschritten wird und ein Niederschlag entsteht. Beispielsweise wiegt 1 mCi $^{212}PbSO_4(ThBSO_4)$ nur $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ g; dies entspricht $3{,}3 \cdot 10^{-12}$ mol. Die Löslichkeit von $PbSO_4$ beträgt $4{,}15 \cdot 10^{-2}$ g/l; das sind $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/l, und das Löslichkeitsprodukt beträgt $2 \cdot 10^{-10}$. Somit läßt sich 1 mCi $^{212}PbSO_4$ nicht ausfällen. Erst ab 1 Ci wäre Fällung möglich.

1 mCi trägerfreies $Ba^{35}SO_4$ wiegt etwa 15,3 μg. In nur 1 ml Wasser lösen sich aber bereits 23 μg $BaSO_4$. Ähnlich ist es auch bei Phosphor-32. 1 mCi ^{32}P stellt die geringe Menge von $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ mg $= 3{,}4 \cdot 10^{-9}$ g dar. Nach der empfindlichsten Tüpfelreaktion mit Benzidin und Molybdänsäure kann man bestenfalls noch 10^{-8} g nachweisen.

Wenn die Fällung mit Träger möglich ist, dann ist die Abtrennung relativ einfach, und die Arbeitsgänge unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der „normalen" Chemie. Sie sollen deshalb hier nicht weiter behandelt werden. Will man das Radionuklid aber trägerfrei abscheiden, so können — im Falle von Fällungsreaktionen — nichtisotope Träger, die sich später leicht vom Radioelement trennen lassen, eingesetzt werden.

So kann z. B. trägerfreies Kupfer-64 durch Zusatz von Quecksilber-II-Salzen und Einleiten von H_2S mit dem HgS ausgefällt werden (CuS wird eingeschlossen). Aus dem Sulfidniederschlag läßt sich das Quecksilber durch Erhitzen quantitativ abdampfen.

Schwefel-35 kann man durch Bestrahlung von CCl_4 mit schnellen Neutronen herstellen:

$$^{35}Cl(n, p) \rightarrow {}^{35}S.$$

Er wird durch H_2O_2 zum Sulfat oxydiert und mit einem Überschuß von $BaCrO_4$ als $BaSO_4$ mitgefällt.

Nach HAHN lassen sich die Fällungsreaktionen mit nichtisotopem Trägermaterial in drei Gruppen einteilen.

a) Mitfällen oder Mitkristallisieren durch echte Mischkristallbildung

Fällungssatz: Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallisierenden Niederschlag gefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlages eingebaut wird. Sonst bleibt es in Lösung, auch wenn das Element mit dem Fällungsreagenz in dem betreffenden Lösungsmittel in Makrokonzentrationen einen schwerlöslichen Niederschlag geben würde.

Voraussetzung ist immer, daß die Kristalle von Träger- und Tracerverbindung isomorph sind, d. h., daß die Verbindungen im gleichen System kristallisieren und sich im Gitter gegenseitig ersetzen können. Die Kristallisation hängt von einigen Faktoren, wie der Gitterenergie des Tracers, seiner Hydratationsenergie, der Temperatur, den Kristallisationsbedingungen u. a., ab. Erfolgt die Kristallisation (Fällung) unter Gleichgewichtsbedingungen, so gehorcht der Vorgang dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{\text{Konzentration des Tracers im Kristall}}{\text{Konzentration des Tracers in der Lösung}} = k.$$

In der Praxis wird allgemein das Verhältnis des Tracers zum Träger in den Kristallen und in der Lösung ermittelt und der Kristallisationskoeffizient unter Anwendung des Chlopinschen Gesetzes berechnet [1]—[3]

$$\frac{x}{a-x} = D\frac{y}{b-y}; \quad D = \frac{x(b-y)}{y(a-x)}; \tag{14.1}$$

a, b = Ausgangskonzentration der Mikro- bzw. Makrokomponente,

x, y = Menge der Mikro- bzw. Makrokomponente in der festen Phase,

$(a-x), (b-y)$ = Menge der Mikro- bzw. Makrokomponente in der Lösung,

D = Verteilungs- oder Kristallisationskoeffizienten.

Es kann folgendermaßen formuliert werden:

Wenn zwei gemeinsam auskristallisierende Stoffe (eine Mikro- und eine Makrokomponente) isomorph sind, d. h., wenn sie in der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur übereinstimmen, so steht die Verteilung der Mikrokomponente (z. B. eines Radionuklids) zwischen der festen kristallinen Phase und der Lösung in einem konstanten Verhältnis D zur Verteilung der Makrokomponente.

D bleibt konstant, auch wenn die Konzentration der Komponenten sich über Größenordnungen ändert.

In manchen Fällen bilden Ionen mit unterschiedlicher Koordinationszahl und unterschiedlichen Radien, z. B. das System $PbCl_2/BaCl_2$, ebenfalls Mischkristalle mit konstanten Kristallisationskoeffizienten. Diese Erscheinung nennt man Isodimorphie, und sie ist als ein Sonderfall der Isomorphie zu betrachten.

Erfolgt die Kristallisation nicht unter Gleichgewichtsbedingungen — das ist in der Praxis normalerweise der Fall —, dann gehorcht der Vorgang dem von Doerner und Hoskins aufgefundenen logarithmischen Verteilungsgesetz [4]

$$\lg \frac{\text{Gesamttracer}}{\text{Tracer in Lsg.}} = \lambda \lg \frac{\text{Gesamtträger}}{\text{Träger in Lsg.}}, \qquad (14.2)$$

wobei λ der logarithmische Verteilungskoeffizient ist.

Je größer also D bzw. λ ist, um so besser läßt sich das Radioelement abscheiden, obwohl eine 100%ige Abscheidung theoretisch nicht möglich ist.

b) Mitkristallisieren durch anomale Mischkristallbildung

Es hat sich gezeigt, daß manche Substanzen in Mikrokonzentrationen mitkristallisieren, obwohl keine Isomorphie mit dem Trägersalz vorliegt. Theoretisch sind die Verhältnisse noch nicht restlos geklärt. Man hat viele solcher Systeme untersucht und auch die entsprechenden Verteilungskoeffizienten bestimmt.

c) Mitfällung durch Adsorption

Trägerarme Radioelemente können auch durch nichtisotope Träger abgeschieden werden, wenn sie nicht in das Kristallgitter des Trägers eingebaut werden. In solchen Fällen werden die Tracer an der Kristalloberfläche adsorbiert. Die Adsorption ist um so besser, je größer die adsorbierende Oberfläche ist. Deshalb sind voluminöse Stoffe, wie MnO_2 bzw. $MnO(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, besonders gut zur Adsorption von Radionukliden geeignet. Es gibt eine Reihe von Merkmalen, durch die sich die Adsorptionsvorgänge von den Kristallisationsreaktionen unterscheiden. Im Gegensatz zur Kristallisation, bei der allgemein das Radioelement gleichmäßig über den ganzen Kristall verteilt ist, erfolgt die Adsorption an der Kristalloberfläche. Die Kristallisation erfolgt mit bestimmten Verteilungskoeffizienten (D und λ) des Trägers bzw. Tracers zwischen Kristall und Lösung und ist weitestgehend von den Fällungsbedingungen unabhängig. Adsorptionsvorgänge hängen dagegen sehr stark von den Fällungsbedingungen, der Anwesenheit winziger Mengen Fremdionen usw. ab. In manchen Fällen werden Spuren eines Radioelementes während des Kristallwachstums adsorbiert oder gelangen durch Kapillaren oder Spalten in das Kristallinnere. Diese Erscheinung nennt man „innere“ Adsorption.

14.1. Bestimmung des Kristallisations-(Verteilungs-)Koeffizienten λ

14.1.1. *Aufgabenstellung*

Bestimmung des Koeffizienten λ im System $CsAl(SO_4) \cdot 12\,H_2O$—$RbAl(SO_4) \cdot 12\,H_2O$—$H_2O$ mit ^{137}Cs als Mikrokomponente nach der Beziehung von Doerner-Hoskins und Vergleich mit dem nach der Chlopinschen Formel ermittelten Kristallisationskoeffizienten D.

14.1.2. Grundlagen [5], [6]

Zur Abtrennung eines Radioelementes durch fraktionierte Kristallisation muß der für ein gegebenes Salzpaar konstante Kristallisationskoeffizient D bekannt sein. Ein solches System erreicht aber nicht immer den Gleichgewichtszustand. Vielmehr stellt sich bei der Kokristallisation der Salze einer Mikro- und einer Makrokomponente ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und der Oberfläche des wachsenden Kristalls ein. Die Verteilung des Mikroelementes zwischen der festen Phase eines isomorphen Salzes und dessen Lösung gehorcht der Doerner-Hoskins-Gleichung:

$$\lg \frac{a}{a-x} = \lambda \lg \frac{b}{b-y}; \tag{14.3}$$

a, b = Ausgangsmenge des Mikro- bzw. Makroelementes,

x, y = Menge des Mikro- bzw. Makroelementes in der festen Phase.

Der Verteilungskoeffizient λ erreicht nur dann seinen Grenzwert bzw. ist konstant, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr klein ist. Unter solchen Bedingungen wird λ gleich D. Um eine konstante Größe für λ zu erhalten, kann man die Kokristallisation durch langsames isothermes Eindampfen der gesättigten Salzlösung durchführen. Dabei wird ein Gleichgewicht zwischen der Oberfläche des wachsenden Kristalls und dem gesamten Lösungsvolumen erreicht.

14.1.3. Zubehör

trägerfreie ^{137}Cs-Lösung
gesättigte Rubidiumalaunlösung
4 Kristallisierschalen, 25 ml
1 Becherglas, 100 ml
1 Rührer
1 Thermostat
2 Pipetten (0,1 und 5 ml)

14.1.4. Arbeitsanleitung

In einem 100-ml-Maßkolben sind etwa 90 ml einer bei 30 °C gesättigten Rb-Alaun-Lösung herzustellen (etwas Bodenkörper muß noch vorhanden sein). In vier vorher ausgewogene 25-ml-Kristallisierschälchen sind mit einer 5-ml-Vollpipette je 5 ml Lösung aus dem Maßkolben einzupipettieren. Der mit Lösung gefüllte Maßkolben, der bei 30 °C gehalten wird, sollte von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden. Die Pipetten sind durch mehrmaliges Einsaugen der Lösung gleichfalls auf 30 °C zu bringen. Es ist sorgsam darauf zu achten, daß keine Kristalle mit einpipettiert werden. Das Gewicht der Lösung wird durch Wägung und Extrapolation auf den Pipettierzeitpunkt ermittelt (Messung der Gewichtsabnahme während der Wägung in Abhängigkeit von der Zeit).

Die Schälchen werden mit Rundfiltern abgedeckt und das Wasser durch Stehenlassen bei Raumtemperatur verdunstet. Dies dauert durchschnittlich 2—3 Tage. Durch erneutes Auswägen läßt sich die Alaunmenge ermitteln. Auf Gewichtskonstanz ist zu prüfen. Der Blindwert ergibt sich durch Eindunsten von 5 ml Wasser.

Nachfolgend werden in ein ausgewogenes 100-ml-Becherglas etwa 50 ml der 30 °C warmen Rb-Alaun-Lösung (ohne Bodenkörper!) gegeben, 0,05—0,1 ml einer trägerfreien ^{137}Cs-Lösung zugesetzt und rasch homogenisiert. Die Gesamtlösungsmenge wird nach der Extrapolationsmethode durch Wägung bestimmt. Die Aktivitätszugabe soll so bemessen sein, daß die entstehende aktive Alaunlösung eine spezifische Aktivität von 7—10000 Imp/min pro 0,1 ml Lösung hat, wenn die Messung im Flüssigkeitszählrohr erfolgt. Nach der Wägung wird erneut thermostatiert. Sobald dies erreicht ist, werden zweimal sehr genau je ein 0,1 ml Aliquot mit einer graduierten Pipette, die auf 30 °C gebracht worden ist, in ein Flüssigkeitszählrohr überführt und mit Wasser aufgefüllt. Es ist darauf zu achten, daß zur Aktivitätsmessung die Lösung gut durchmischt ist.

Die 50 ml Lösung werden nun bei 30 °C so lange gerührt, bis etwa 20—50% Wasser verdunstet sind (Rührwerk mit biegsamer Welle, etwa 200 U/min). Während der Zeit des isothermen Verdunstens (ungefähr 1,5 Tage) muß ununterbrochene Thermostatierung und Rührung gewährleistet sein, da sonst erhebliche Schwankungen der Werte für λ auftreten. Nach Ende des Versuches wird die Menge der verbliebenen Lösung einschließlich des auskristallisierten Salzes bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die verdunstete Wassermenge. Daraus läßt sich über die Ermittlung des Salzgehaltes in den 5-ml-Proben das auskristallisierte Salzäquivalent errechnen und somit feststellen, wieviel Lösung nach dem Verdunsten noch vorhanden war. Aus der Lösung werden wieder zweimal je 0,1 ml entnommen und in der obigen Weise die Aktivität gemessen. Die Aktivität ist direkt proportional dem Cs-Gehalt.

Der Verdunstungsversuch wird wiederholt, indem man so viel Wasser zur Lösung gibt, daß wieder eine gesättigte Lösung entsteht, die Menge an Lösung feststellt, die Aktivität mißt, isotherm eindampft und die verdunstete Wassermenge und die Aktivität der Lösung bestimmt.

14.1.5. Beispiel

Salzgehalt der Lösung: 1 g Lösung ≙ 36,1 mg Alaun ≙ 5,94 mg Rb.

1 Rb-Gehalt der Lösung vor Eindampfen: 48,635 g Lösung ≙ 289 mg Rb $= b$;

^{137}Cs-Aktivität der Lösung vor Eindampfen: 0,1 ml = 13856 Imp/min;

Gesamtzählrate der Lösung = $6{,}75 \cdot 10^6$ Imp/min $= a$.

Rb-Gehalt der Lösung nach Eindampfen: 30,031 g Lösung ≙ 178,5 mg Rb $= b - y$;

^{137}Cs-Aktivität der Lösung nach Eindampfen: 0,1 ml = 3192 Imp/min;

Gesamtzählrate der Lösung = $9{,}58 \cdot 10^5$ Imp/min $= a - x$.

λ wird nach Gleichung (14.2) berechnet.

$$\lg \frac{\text{Aktivität der gesamten Lösung vor Eindampfen}}{\text{Aktivität der gesamten Lösung nach Eindampfen}} = \lambda \lg \frac{\text{Rb-Gehalt der Lösung vor Eindampfen}}{\text{Rb-Gehalt der Lösung nach Eindampfen}}$$

$$\lambda = \frac{\lg \frac{6{,}75\cdot 10^6}{9{,}58\cdot 10^5}}{\lg \frac{289}{178{,}5}} = \frac{0{,}8476}{0{,}2095} = 4{,}05.$$

Zur Berechnung von D nach der Chlopinschen Formel (14.1) wird die Menge der Makro- und Mikrokomponente im Niederschlag berechnet.

^{137}Cs-Gehalt im Niederschlag: $5{,}79\cdot 10^6$ Imp/min;

Rb-Gehalt im Niederschlag: 110,5 mg;

$$D = \frac{5{,}79\cdot 10^6\cdot 178{,}5}{110{,}5\cdot 9{,}58\cdot 10^5} = 9{,}8.$$

Wodurch läßt sich der große Unterschied zwischen λ und D erklären?

14.2. Abtrennung des UX_2 (^{234}Pa) von Uran

14.2.1. Aufgabenstellung

Protaktinium-234(UX_2) soll von Thorium-234(UX_1) und von Uran-238(UI) abgetrennt werden. Die Trennung erfolgt auf zwei verschiedenen Wegen. Man führe je zwei Fällungen, einmal mit und einmal ohne Thoriumrückhalteträger, durch. Aus den Abfallkurven ist die Halbwertszeit des ^{234}Pa graphisch zu bestimmen. Die Trennfaktoren der einzelnen Trennungen (Th/Pa) sind zu ermitteln.

14.2.1.1. Trenne das UX_2 von Uran und UX_1 durch Fällung mit Zirkoniumphosphat.

14.2.1.2. Es ist das UX_2 durch Mitfällung an Manganoxydhydrat abzuscheiden.

14.2.1.3. Vergleiche die Ausbeuten nach den verschiedenen Methoden.

14.2.2. Grundlagen

In der Natur finden sich 3 Protaktiniumisotope ^{231}Pa, ^{234}Pa(UZ) und ^{234}Pa (UX_2). Das Protaktinium-231 ist ein Zerfallsprodukt aus der Aktinium-Uran-Reihe mit einer Halbwertszeit von $3{,}43\cdot 10^4$ Jahren. UX_2 und UZ stellen ein Pa-Isomerenpaar aus der Uran-Radium-Reihe dar (Abb. 155).

Im radioaktiven Gleichgewicht enthalten 10000 kg Uran nur $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ g ^{234}Pa. Das Protaktinium ist in der zum Versuch eingesetzten Uranylnitratlösung nur in unwägbaren Mengen vorhanden. Diese Konzentration reicht nicht dazu aus, das Protaktinium in Form einer schwer löslichen Verbindung auszufällen. Selbst mit einem großen Fällungsmittelüberschuß wird das Löslichkeitsprodukt nicht überschritten. Man muß deshalb die Abtrennung in anderer Weise vornehmen.

$$^{238}_{92}U(UI) \xrightarrow[4{,}5\cdot 10^9 a]{\alpha} {}^{234}_{90}Th(UX_1) \xrightarrow[24{,}5\,d]{\beta} {}^{234}_{91}Pa(UX_2) \xrightarrow[1{,}14\,min]{\beta} {}^{234}_{92}U(UII) \longrightarrow usw.$$

J. Übergang 0,15 %; $^{234}_{91}Pa(UZ)$; β 6,7 h

Abb. 155 Anfangsglieder der Uran-Radium-Zerfallsreihe

Sollen Fällungsreaktionen durchgeführt werden, so eignen sich besonders Ta_2O_5, TiO_2, MnO_2 und $Zr_3(PO_4)_4$ als nichtisotope Trägermaterialien. Hahn und Meitner konnten 1918 das Pa durch Fällung mit Ta_2O_5 einwandfrei nachweisen. Ein sehr gut ausgearbeitetes Verfahren zur Abtrennung mit Zirkoniumphosphat wurde von Grosse beschrieben. Auf Vorschlag von M. Curie wurden Methoden zur Abtrennung von Pa durch Fällung mit $Ti(OH)_4$ von Zavizziano und Da-Tchang Tcheng ausgearbeitet. Die Anreicherung des Protaktiniums mittels MnO_2 war ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Durch Fällungsreaktionen ist es sehr schwer, trägerarme Pa-Präparate zu erhalten. Deshalb sind, besonders auch wegen der kurzen Halbwertszeit des ^{234}Pa, Solventextraktion, Ionenaustauschchromatographie und elektrochemische Methoden zur Trennung eingesetzt worden.

14.2.3. Zubehör

Uranylnitratlösung mit Thoriumrückhalteträger (100 mg $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$; 30 mg $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ je 10 ml Lösung)
Uranylnitratlösung ohne Rückhalteträger (100 mg Uranylnitrat je 10 ml Lösung)
conc. Salzsäure
verdünnte Salzsäure (1:9) etwa 4%ig
Zirkonylchloridlösung (10 mg/ml)
Kaliumpermanganatlösung (100 mg/ml)
Aceton
verdünnte Natronlauge
Alkohol
Na_2HPO_4-Lösung (10 mg/ml)
Glasstäbe
Bechergläser (50 ml)
Bechergläser (100 ml)
Filtriereinrichtung
Filter (hart)
Zellophanklebeband
Kochplatte oder Bunsenbrenner
komplette Meßanordnung

14.2.4. Arbeitsanleitung

Da das Protaktinium (UX_2) nur eine sehr kurze Halbwertszeit von 1,14 min hat, müssen die Trennungen sehr gut vorbereitet werden. Die Messungen sollen spätestens 1,5 min nach der Abtrennung beginnen.

Die Filtrate werden zunächst aufgehoben. Wenn die Trennungen nicht gelungen sind, kann nach wenigen Minuten eine weitere Abtrennung erfolgen. Bis dahin hat sich genügend ^{234}Pa-Aktivität nachgebildet.

Die Meßergebnisse werden auf halblogarithmischem Papier aufgetragen. Nun ermittelt man die Abfallkurven des ^{234}Pa und bestimmt seine Halbwertszeit. Die Trennfaktoren sind ebenfalls zu ermitteln. Alle Rückstände sind in Flaschen zu sammeln!

14.2.4.1. Abtrennung durch Fällung mit Zirkoniumphosphat: Man gibt 10 ml conc. HCl und 10 ml (100 mg Uranylnitrat) der thoriumträgerhaltigen Uranylnitratlösung in ein Becherglas (50 ml) und erwärmt zum Sieden. Nun werden 1 ml Na_2HPO_4-Lösung und einige Tropfen (10—12) Zirkonylchloridlösung zugegeben. Der entstehende Niederschlag wird nach 10—20 s abfiltriert. Man wäscht den Niederschlag mit verdünnter HCl (4%ig) und Aceton, klebt das Filter auf einen Schieber und mißt den Aktivitätsabfall mit einem Glockenzählrohr.

Mit der Uranylnitratlösung ohne Thoriumrückhalteträger verfährt man in gleicher Weise.

14.2.4.2. Abtrennung durch Fällung mit Manganoxidhydrat: Die schwach salpetersauren Uranylnitratlösungen (mit und ohne Th-Rückhalteträger) werden auf etwa 50 ml verdünnt, mit einigen Tropfen $KMnO_4$-Lösung ($\approx$ 10 mg $KMnO_4$) und 3 Tropfen Alkohol versetzt. Man erwärmt, bis sich Manganoxidhydrat abscheidet.

Das $MnO(OH)_2$ wird filtriert, mit Aceton getrocknet und wie oben zur Messung gebracht.

14.2.5. Beispiel

Abb. 156 zeigt die Ergebnisse der Mitfällung, die bei einer Vorgabe von 50 mg Uranylnitrat erzielt wurden.

Bestimmung der Trennfaktoren.

Unter Trennfaktor wollen wir die relative Konzentration der Tracer in den Kristallen des Trägers, geteilt durch ihre relative Konzentration in der Ausgangslösung verstehen.

$$\eta = \frac{x/y}{a/b} = \frac{x}{y}\frac{b}{a}.$$

Besonders einfach lassen sich die Trennfaktoren η ermitteln, wenn man anstelle der Substanzmengen die Aktivitäten setzen kann. Dies trifft nur unter gewissen Voraussetzungen, die in unserem Beispiel gegeben sind, zu. In vielen Fällen müssen bei solchen Aktivitätsmessungen Korrektionsfaktoren eingeführt werden, weil Ansprechwahrscheinlichkeit, Rückstreuung usw. für die einzelnen Strahler verschieden sind (vgl. dazu Gruppe 1). Im radioaktiven Gleichgewicht sind die

Aktivitäten von UX_1 und UX_2 gleich. Ordnen wir nun, unter vereinfachten Voraussetzungen, der UX_1- und UX_2-Fraktion je die Hälfte der Zählrate zu, so wird $b/a = 1$, und es ergeben sich folgende Trennfaktoren (siehe Abb. 156)

$$\eta(Zr_3(PO_4)_4\text{-Fällung mit Träger}) = \frac{2740}{55} \cdot 1 = 49{,}8;$$

$$\eta(Zr_3(PO_4)_4\text{-Fällung ohne Träger}) = \frac{2750}{200} \cdot 1 = 13{,}7;$$

$$\eta(MnO(OH)_2\text{-Fällung mit Träger}) = \frac{2970}{25} \cdot 1 = 118{,}8;$$

$$\eta(MnO(OH)_2\text{-Fällung ohne Träger}) = \frac{2880}{115} \cdot 1 = 25{,}0.$$

Abb. 156 Abfallkurven des Protaktinium-234 nach Mitfällung
I Mitfällung an Zirkoniumphosphat in Gegenwart vom Th-Rückhalteträger, II Mitfällung an Zirkoniumphosphat ohne Th-Rückhalteträger, III Mitfällung an Manganoxidhydrat in Gegenwart vom Th-Rückhalteträger, IV Mitfällung an Manganoxidhydrat ohne Rückhalteträger

14.3. Abtrennung des Barium-137 von seiner Muttersubstanz Cäsium-137 durch Trägerfällung

14.3.1. Aufgabenstellung

Abtrennung des ^{137}Ba vom ^{137}Cs durch Fällung als $BaCrO_4$ oder $BaSO_4$ in Gegenwart verschiedener Mengen Cs-Rückhalteträger. Anhand der ^{137}Ba-Abfallkurven ist die Wirkung des Rückhalteträgers auf die Trennung zu beurteilen.

14.3.2. Grundlagen

Cäsium-137 ist ein Uranspaltprodukt, hat eine Halbwertszeit von 26,6 Jahren und geht zu 92% unter β- und γ-Emission in ein radioaktives Folgeprodukt, das ^{137m}Ba, über.

^{137m}Ba
92% 26,6 a
2,6 min
^{137}Cs → ^{137}Ba (stabil)
8%

Infolge seiner kurzen Halbwertszeit hat ^{137m}Ba hinsichtlich der Anwendung als Leitisotop keine Bedeutung. Solche kurzlebigen Radionuklide eignen sich aber im Praktikum sehr gut zu Halbwertszeitbestimmungen. In speziellen Fällen wird ^{137m}Ba zur Ermittlung von Korrektionsfaktoren einer Meßanordnung verwandt.

14.3.3. Zubehör

$BaCl_2$-Lösung (50 mg Ba/ml)
CsCl-Träger-Lösung (10 mg/ml)
aktive ^{137}Cs-Lösung (ca. 10 µCi/ml)
Essigsäure (verdünnt)
Natriumacetat
Bichromatlösung
Äther
Salzsäure (3%ig)
1 n H_2SO_4
Zentrifuge
Zentrifugengläschen
Glasstäbe
Kochplatte
Stoppuhr
Szintillationsmeßanordnung mit Bohrlochkristall

14.3.4. Arbeitsanleitung

Da das ^{137m}Ba mit einer Halbwertszeit von nur 2,6 min in den Grundzustand übergeht, muß sehr rasch gearbeitet werden. Die Messungen sollten 3—4 min nach der ersten Fällung beginnen! Deshalb müssen alle Arbeitsgänge gründlich überlegt und die Reagenzien, Arbeitsgeräte, Meßanordnung usw. gut vorbereitet sein.

a) Fällung als $BaCrO_4$

0,5 ml der $BaCl_2$-Lösung (inaktiv), 1 ml Cs-Träger-Lösung und 1 ml der ^{137}Cs-Lösung werden in ein Zentrifugengläschen gebracht. Dann gibt man 3 Tropfen Essigsäure sowie etwa 1 g Natriumacetat zu und füllt mit destilliertem Wasser auf 5 ml auf. Die Lösung wird erwärmt und das Barium mit Kaliumbichromatlösung als $BaCrO_4$ gefällt.

Es wird ca. 30 s zentrifugiert, die überstehende Lösung abgegossen und der Niederschlag mit 4 ml heißer HCl (3%ig) und 0,25 ml Cs-Träger-Lösung gelöst. Nach Zugabe von Natriumacetat wird erneut mit einem Tropfen Bichromatlösung gefällt, zentrifugiert und die ^{137}Cs-haltige Lösung abgegossen. Der Bariumchromatniederschlag wird in einem Bohrlochkristall gemessen und der Abfall des ^{137m}Ba verfolgt.

b) Fällung als $BaSO_4$

1 ml ^{137}Cs-Lösung, 0,5 ml 1 n H_2SO_4 und 4 ml Cs-Träger-Lösung werden in einem Zentrifugengläschen erwärmt und das Barium mit 0,5 ml $BaCl_2$-Lösung ausgefällt. Nach Zentrifugieren und Abgießen der Lösung wird der Niederschlag in 1 Tropfen conc. H_2SO_4 gelöst (erwärmen) und durch Verdünnen mit Wasser erneut ausgefällt, zentrifugiert, von der Lösung getrennt und im Bohrlochszintillationszähler gemessen. Durch Messen der Lösung kann der Anstieg der Bariumaktivität verfolgt werden.

14.3.5. Beispiel

Wir haben die Fällungen in Gegenwart unterschiedlicher Mengen Cs-Träger durchgeführt und aus den Abfallkurven die Halbwertszeit des ^{137m}Ba graphisch ermittelt. Tabelle 22 gibt die Ergebnisse wieder:

Tabelle 22: Mitfällung des ^{137m}Ba in Abhängigkeit vom Rückhalteträger

$BaCrO_4$-Fällung		$BaSO_4$-Fällung	
CsCl-Träger mg	$t_{1/2}$ min	CsCl-Träger mg	$t_{1/2}$ min
0	2,9	0	3,1
5	2,7	5	3,0
10	2,7	10	2,9
20	2,7	20	2,8
30	2,7	30	2,75
		40	2,7
		50	2,7

Es zeigt sich, daß zur Chromatfällung bereits 5 mg Cs-Träger ausreichen, während bei der Sulfatfällung etwa 40 mg zu einer guten Trennung benötigt werden.

14.4. Trennung von Barium-140 und Lanthan-140

14.4.1. Aufgabenstellung

Abtrennung des Lanthan-140 von seiner Muttersubstanz, dem Barium-140, indem die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß das ^{140}Ba ausgefällt und die Mitfällung des ^{140}La vermieden wird.

Verfolge den Aktivitätsabfall des ^{140}La und den Anstieg des ^{140}Ba über mehrere Tage.

Ermittle durch graphische Analyse den Aktivitätsverlauf des ^{140}Ba und ^{140}La anhand der gemessenen ^{140}Ba-Aktivität zum Zeitpunkt der Abtrennung ($t = 0$).

14.4.2. Grundlagen

Die Abtrennung eines Radionuklids kann auch in der Weise erfolgen, daß die Fremdstoffe ausgefällt werden und das abzutrennende Nuklid in Lösung bleibt. Es muß jedoch darauf geachtet werden, daß das Radioelement dabei weder mitgefällt noch adsorbiert wird. Solche Bedingungen, bei denen die Mitfällung vermieden bzw. stark herabgesetzt wird, müssen praktisch bei allen Trennungen von Radioelementen durch Fällungsreaktionen eingehalten werden. Bei der Abtrennung des ^{234}Pa von ^{234}Th und UI wurde z. B. die Mitfällung durch Zusatz vom Rückhalteträger herabgesetzt (vgl. Aufgabe 14.2.).

Radiothorium (^{228}Th) kann von Mesothorium I (^{228}Ra) abgetrennt werden, indem das ^{228}Ra mit Ba-Träger in conc. HCl ausgefällt wird. Das ^{228}Th bleibt unter diesen Bedingungen in Lösung. Dagegen bleibt $MsTh_1$ (^{228}Ra) in Lösung, wenn seine Muttersubstanz ^{232}Th als Hydroxid ausgefällt wird.

Das ^{140}Ba wird aus Spaltprodukten gewonnen. Es geht durch β-, γ-Zerfall in ^{140}La und dieses in inaktives Cer über:

$$^{140}\text{Ba} \xrightarrow[12{,}8\ \text{d}]{\beta,\gamma} {}^{140}\text{La} \xrightarrow[40\ \text{h}]{\beta,\gamma} {}^{140}\text{Ce (stabil)}.$$

Infolge der kurzen Halbwertszeit des ^{140}La von 40 Stunden eignen sich zur Isolierung solche Methoden, die nur einen geringen Zeitaufwand benötigen. Zur Trennung mit Ionenaustauschern vergleiche Versuch 15.2. Wenn ^{140}La zu Traceruntersuchungen verwendet werden soll, ist es günstig, die ^{140}La-Aktivität laufend aus einem ^{140}Ba/^{140}La-Präparat im Labor abzutrennen. Die ^{140}La-Aktivität bildet sich in wenigen Tagen nach (Gleichgewicht etwa nach 20 Tagen) und kann nach Bedarf abgetrennt (abgemolken) werden. Im Versuch wird die geringe Löslichkeit von $Ba(NO_3)_2$ in rauchender Salpetersäure zur Abtrennung des Bariums ausgenutzt. Das abgetrennte $Ba(NO_3)_2$ wird aufgehoben und für weitere Abtrennungen verwendet.

14.4.3. Zubehör

Barium-140-Lanthan-140-Lösung (trägerfrei, ca. 1 μCi/ml)
$Ba(NO_3)_2$ (fest)
conc. HNO_3 (70%ig)
rauchende HNO_3 (80%ig)
verdünnte HCl
Kältemischung
Zentrifugengläschen
Zentrifuge
Kochplatte
komplette Szintillationsmeßanordnung

14.4.4. Arbeitsanleitung

Die $^{140}Ba/^{140}La$-Aktivität und etwa 0,6 g $Ba(NO_3)_2$ werden unter Erwärmen in 2 ml H_2O gelöst.

Aus der abgekühlten Lösung fällt man durch Zugabe von 2 ml conc. HNO_3 die Hauptmenge von $Ba(NO_3)_2$ aus. Nun wird bis auf 2 ml eingedampft. Der tiefgekühlten Lösung (Eisbad) setzt man 3 ml rauchende HNO_3 zu, rührt etwa 10—15 min und zentrifugiert. Es kann mit wenig rauchender HNO_3 gewaschen werden. Im Filtrat verfolgt man den ^{140}La-Abfall etwa 10 Tage lang. Der ^{140}La-Anstieg im ^{140}Ba läßt sich an einem Teil des $Ba(NO_3)_2$-Niederschlages in gleicher Weise messen. Wenn die La-Aktivität im ^{140}Ba nachgewachsen ist, löst man das $Ba(NO_3)_2$ in 2 ml Wasser und fällt mit rauchender HNO_3, wie beschrieben. Enthält das $^{140}Ba/^{140}La$-Präparat HNO_3-lösliche radioaktive Verunreinigungen, so muß das Filtrat der ersten Fällung verworfen werden!

14.4.5. Beispiel

1 μCi Barium-140-Lanthan-140-Gleichgewichtsaktivität wurde, wie beschrieben, unter Zusatz von 0,5 g Bariumnitrat getrennt. Abb. 157 zeigt den Aktivitätsverlauf der isolierten Nuklide (Messungen erfolgten an aliquoten Teilen).

Abb. 157
Aktivitätsabfallkurve des ^{140}La (b) und Aktivitätsanstieg des ^{140}La in ^{140}Ba(a)

Graphische Analyse: Die allgemeine Gleichung, die den Aktivitätsanstieg und -abfall einer radioaktiven Tochtersubstanz aus ihrer Muttersubstanz beschreibt, lautet:

$$N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t},$$

wobei

N_2 = Aktivität der Tochtersubstanz zur Zeit t,
λ_1 = Zerfallskonstante der Muttersubstanz,
λ_2 = Zerfallskonstante der Tochtersubstanz,
N_2^0 = Aktivität der Tochtersubstanz zur Zeit $t = 0$,
N_1^0 = Aktivität der Muttersubstanz zur Zeit $t = 0$.

Der erste Teil der Gleichung gibt die aus der Muttersubstanz anwachsenden Tochteratome und deren Zerfall an. Der zweite Teil gibt Auskunft über die ständig vorhandenen Tochteratome.

Ist die Muttersubstanz langlebiger als die Tochtersubstanz, so wird $\lambda_1 < \lambda_2$. Wird die Zeit t sehr groß, dann können in der Gleichung $e^{-\lambda_2 t}$ und $N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$ gegenüber $e^{-\lambda_1 t}$ vernachlässigt werden. Man erhält somit

$$N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 e^{-\lambda_1 t};$$

da aber

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t}$$

ist, folgt

$$N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1$$

oder

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2}.$$

N_1 beträgt 1600 Imp/min, die Halbwertszeiten für ^{140}Ba und ^{140}La betragen 12,8 d und 1,66 d.

Im radioaktiven Gleichgewicht beträgt die ^{140}La-Tochteraktivität (bei gleicher Impulsausbeute)

$$N_2 = \frac{\frac{0{,}693}{1{,}66}}{\frac{0{,}693}{1{,}66} - \frac{0{,}693}{12{,}8}} \cdot 1600 = 1{,}141 \cdot 1600$$

$$N_2 = 1826 \text{ Imp/min}.$$

Die graphische Auswertung wird folgendermaßen (Abb. 158) durchgeführt:

a) Man trägt im halblogarithmischen System N_1 auf und konstruiert die Zerfallskurve der Muttersubstanz (Kurve I).

b) Man rechnet N_2 wie oben aus, trägt diesen Wert ebenfalls ein und konstruiert die (scheinbare) Abfallkurve der Tochtersubstanz (Kurve II).

c) Kurve I wird parallel verschoben, so daß sie durch N_2 geht (Kurve III).

d) Die Werte der Kurve II werden von denen der Kurve III abgezogen und eingetragen. Man erhält die wahre Tochteraktivität (Kurve IV).

e) Werden die Mutteraktivität der Kurve I und die Tochteraktivität der Kurve IV addiert, so erhält man den Verlauf der Gesamtaktivität (Kurve V).

Wie läßt sich der starke Aktivitätsanstieg der Kurve *a* in Abb. 157 erklären?

Abb. 158 Graphische Analyse des Aktivitätsanstiegs eines frisch isolierten ^{140}Ba-Präparates

14.5. Adsorptive Mitfällung an Silberhalogenidniederschlägen

14.5.1. Aufgabenstellung

14.5.1.1. Es ist die Abhängigkeit der Adsorption nahezu trägerloser, radioaktiver Phosphationen von der Oberflächenladung der AgCl-Niederschläge zu untersuchen.

14.5.1.2. Man zeige die unterschiedlichen Adsorptionseffekte von radioaktiven Phosphationen an vorgebildeten AgCl-Niederschlägen und an AgCl-Niederschlägen, die in Gegenwart der radioaktiven Ionen ausgefällt wurden.

14.5.1.3. Es ist die Adsorption von Phosphationen an AgCl-Niederschlägen in Abhängigkeit vom Fällungsmedium zu untersuchen.

14.5.1.4. Zeige die unterschiedliche Stärke der Adsorption radioaktiver Phosphationen an AgCl, AgBr und AgJ.

14.5.1.5. Man untersuche die Abhängigkeit der Adsorption radioaktiver Phosphationen an AgCl von der Menge der als Rückhalteträger zugesetzten inaktiven Phosphatlösung.

14.5.1.6. Es soll die Abhängigkeit der Adsorption radioaktiver Phosphationen an AgCl-Niederschlägen von der dem aktiven Phosphat als Rückhalteträger zugesetzten Bromidionenkonzentrationen untersucht werden.

14.5.2. Grundlagen

Während in der allgemeinen Chemie Adsorptionserscheinungen von Spurenmaterialien an Oberflächen bzw. Phasengrenzflächen kaum beachtet werden, kommt der Radiochemiker ohne genaue Kenntnis der Adsorptionsvorgänge nicht aus. Sehr oft können durch unerwünschte Adsorption an Glas, Arbeitsgeräten, Filtrierpapier usw. beträchtliche Aktivitätsverluste eintreten. So fanden z. B. Lind und Mitarbeiter [7] für die Löslichkeit von $RaSO_4$ einen viel zu geringen Wert von $2 \cdot 10^{-6}$ g/100 ml. Sie verloren, wie Erbacher und Nikitin [8] später nachwiesen, etwa 98,5% des gelösten Radiums durch Adsorption am Filterpapier. Der richtige Wert beträgt $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml bei 20 °C.

Adsorptionserscheinungen können auch unerwünscht sein, wenn aus einer Lösung mehrere Radionuklide nacheinander quantitativ durch Fällungsreaktionen abzutrennen sind. In solchen Fällen lassen sich Aktivitätsverluste durch Zusatz von Rückhalteträgern sehr wirksam herabsetzen.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen stellte Fajans [9] bereits im Jahre 1913 die erste Fällungsregel auf, die auch von Paneth [10] bestätigt wurde. Sie lautet sinngemäß: *Ein radioaktives Element fällt, auch wenn es in unwägbarer Menge zugegen ist, dann mit einem Niederschlag aus, wenn dieser unter Bedingungen gefällt wird, unter denen das Radionuklid, wenn es in wägbaren Mengen vorhanden wäre, gefällt werden würde.*

Es stellte sich aber bald heraus, daß diese Regel nicht in allen Fällen Gültigkeit besitzt. So wird, wie mit Hilfe von ThB(^{212}Pb) nachgewiesen wurde, Blei nicht mit HgJ_2 gefällt, obwohl PbJ_2 ebenfalls eine schwerlösliche Verbindung ist.

Otto Hahn [11] faßte die Bedingungen der Mitfällung durch Adsorption in einer Regel zusammen.

Ein in beliebiger Verdünnung vorliegendes Ion wird an einem Niederschlag dann stark adsorbiert, wenn der Niederschlag eine dem Ion entgegengesetzte Ladung trägt und die nach Adsorption entstandene Verbindung in dem gegebenen Lösungsmittel schwer löslich bzw. wenig dissoziiert ist.

Die Ladung des Niederschlages wird von den im Überschuß vorhandenen Ionen bestimmt. Diese sind sehr fest adsorbiert, während die Gegenionen weniger fest adsorbiert sind und leicht mit gleichgeladenen Ionen der Lösung austauschen. Ist die ladungsbestimmende Schicht positiv, dann werden negative Ionen leicht adsorbiert.

Nach Lottermoser [12], [13] kann man die Oberfläche eines Niederschlages als elektrische Doppelschicht auffassen. Wird $AgNO_3$ mit NaCl gefällt, so können

— je nachdem, welche Ionen im Überschuß vorhanden sind — die in Abb. 159 skizzierten Adsorptionseffekte eintreten.

Ein Silberchloridniederschlag, der durch Fällung von NaCl mit überschüssigem $AgNO_3$ hergestellt wurde, trägt positive Ladung und adsorbiert negative Phosphationen. Dagegen adsorbiert ein AgCl-Niederschlag mit negativer Aufladung, hergestellt durch Fällen von Ag-Ionen mit überschüssigen Chloridionen, nur wenig Phosphat. Sollen Phosphationen einer Lösung, die beispielsweise inaktive Halogenidionen enthält, an einer AgCl-Schicht adsorbiert werden, so verdrängen

Abb. 159 Adsorption an Silberchlorid
A = AgCl mit Überschuß von $AgNO_3$ gefällt, B = AgCl mit Überschuß von NaCl gefällt, a = AgCl-Kristalle, b = fest adsorbierte, ladungsbestimmende Schicht, c = Gegenionenschicht, d = freie Lösung

die Halogenidionen die Phosphationen von der Oberfläche des Niederschlages, und sie werden sogar in die ladungsbestimmende Schicht eingebaut. Die Phosphatadsorption ist dann sehr gering. Die Halogenidionen wirken hier als nichtisotope Rückhalteträger [14], [15].

Rückhalteträger sind isotope oder nichtisotope inaktive Ionen, die eine Ladung gleichen Vorzeichens wie das Radionuklid tragen, dessen Mitfällung oder Adsorption herabgesetzt werden soll. Die adsorbierten, inaktiven Trägerionen stören den Radiochemiker in den meisten Fällen nicht.

Die Adsorption an Niederschlägen hängt auch vom Polarisationsvermögen der Ionen des Niederschlages ab. Silberjodid adsorbiert beispielsweise mehr Phosphationen als die gleiche Menge Silberchlorid, denn das Jodion wird stärker polarisiert als das Chloridion. Die Adsorption hängt weiterhin von der Ladung und dem Ionenradius ab. Oberflächengröße und -struktur spielen ebenfalls eine Rolle. Die nachträgliche Adsorption an vorgebildeten Niederschlägen ist sehr viel geringer als bei direkter Fällung des Adsorbens in Gegenwart des Radionuklids. Sie folgt aber den gleichen Gesetzmäßigkeiten.

14.5.3. Zubehör

n/20-NaCl-Lösung in automatischer Bürette
n/20-$AgNO_3$-Lösung
n/20-NaBr-Lösung
n/20-NaJ-Lösung
n/10 HNO_3
inaktive Phosphatlösung (0,5 mg/ml)
radioaktive Phosphatlösung
Methanol
V2A-Schieber
Klebband
Wittscher Topf mit Fritte
quantitative Filter
10 Bechergläser (25 ml)
10 Glasstäbe
2 Vollpipetten (2 ml)
Meßpipette (0,5 ml)
Meßpipette (5 ml)
Meßzylinder (5 ml)
Kochplatte
komplette Meßanordnung

14.5.4. Arbeitsanleitung

Alle Reaktionen sind in 25-ml-Bechergläsern auszuführen. Die Silberhalogenidniederschläge sind unter völlig gleichen Bedingungen herzustellen. Hierbei wird wie folgt verfahren:

14.5.4.1. Mitfällungsreaktionen: Die zu fällende Lösung wird bis zum Sieden erhitzt, mit äquimolaren Mengen Fällungsmittel versetzt, bis zum Ausflocken des Niederschlages 15 s kräftig gerührt und dann die restliche Menge Fällungsmittel zugesetzt. Nun wird noch 5 min ohne Unterbrechung gerührt, bis der Niederschlag feinflockig wird. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht zweimal mit 5 ml H_2O und anschließend mit 3 ml Methanol nach. Die Filter werden auf V2A-Schieber geklebt. Mit einem Glockenzählrohr sind die Zählraten zu bestimmen.

14.5.4.2. Vergleichsprobe: Zur Ausbeutebestimmung der Adsorptionsvorgänge ist es notwendig, die Aktivität der zugesetzten Phosphatlösungen zu kennen. Man dampft deshalb 1 ml des aktiven Phosphats auf einem Al-Schälchen ein und bringt es als Vergleichsprobe zur Messung.

14.5.4.3. Adsorption an vorgebildeten Niederschlägen: Die Silberhalogenidniederschläge werden, wie unter 14.5.4.1. beschrieben, hergestellt. Wenn der Niederschlag feinflockig ist, setzt man die aktive Lösung zu, rührt erneut 5 min, filtriert, wäscht und bestimmt wie oben die Zählraten.

14.5.4.4. Fällungsschemas: Siehe Tabelle 23.

Es ist darauf zu achten, daß die KBr-Lösung immer vor der aktiven Phosphatlösung zugegeben wird!

Man stelle die Ergebnisse in übersichtlicher Tabellenform zusammen!

14.5.5. Beispiel

Die Versuche wurden nach dem gegebenen Schema durchgeführt. Die Zählraten der Silberhalogenidniederschläge wurden mit einem dünnwandigen Glockenzählrohr ermittelt. 1 ml der trägerarmen aktiven Phosphatlösung ergab eine Zählrate $z = 12982$ Imp/min. Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse der Aufgabe 14.5.

14.6. Abtrennung des UX_1 von Uran

14.6.1. Aufgabenstellung

UX_1 ist durch Mitfällung mit $Fe(OH)_3$ von Uran zu trennen und trägerfrei zu isolieren.

Bestimme die Ausbeute (in % der Gesamtaktivität) des UX_1 mit und ohne Träger und stelle eine Aktivitätsbilanz auf.

14.6.2. Grundlagen

Die aus Uranerzen hergestellten Uranverbindungen zeigen eine geringere Aktivität als das Ausgangsprodukt. Das liegt daran, daß bei der Verarbeitung einige radioaktive Folgeprodukte des Urans abgetrennt werden und somit das radioaktive Gleichgewicht gestört ist. Für die ersten kurzlebigen Folgeprodukte UX_1, UX_2 und UY wird das Gleichgewicht erst nach Monaten erreicht, für die ganze Zerfallsreihe erst nach vielen Jahren. Im radioaktiven Gleichgewicht enthält 1 g Uran etwa 10^{-11} g UX_1, das durch direkte Fällung nicht zu gewinnen ist und hier durch adsorptive Mitfällung abgetrennt werden soll.

Zur Mitfällung durch Adsorption können die Hydroxide des Eisens, Mangans, Aluminiums usw. verwendet werden. So läßt sich ^{234}Th aus Uranylnitratlösung abscheiden, wenn man der Lösung Eisenionen zusetzt und das Hydroxid mit Ammoniak ausfällt. Durch Zugabe von Ammoniumkarbonat wird das ebenfalls ausgefallene Ammoniumuranat als Komplex gelöst, während ^{234}Th am Eisenhydroxidniederschlag adsorbiert bleibt.

Mißt man Uranpräparate mit einem Glockenzählrohr, so erfaßt man praktisch nur die β-Strahlung des UX_1 und UX_2 (UY ist vernachlässigbar) und kann auf diesem Wege die Trennausbeute bestimmen.

14.6.3. Zubehör

Uranylnitrat
Äther (HCl gesättigt)

Tabelle 23: Fällungsschemas und Ergebnisse der Phosphatadsorption an Silberhalogenidniederschlägen*

Aufgabe Nr.	Vorlage	Fällungsmittel	Zählrate min^{-1}	nachträgliche Zusätze	adsorbierte PO_4^{3-}-Menge %
14.5.1.1.	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	2 ml n/20 $AgNO_3$	657	—	5,1
	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	6187	—	47,6
	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	6 ml n/20 $AgNO_3$	11433	—	88,2
	2 ml n/20 $AgNO_3$ + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	2 ml n/20 NaCl	812	—	6,25
	2 ml n/20 $AgNO_3$ + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 NaCl	133	—	1,02
	2 ml n/20 $AgNO_3$ + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	6 ml n/20 NaCl	108	—	0,83
14.5.1.2.	2 ml n/20 NaCl	2 ml n/20 $AgNO_3$	321	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	2,47
	2 ml n/20 NaCl	4 ml n/20 $AgNO_3$	1701	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	13,1
	2 ml n/20 NaCl	6 ml n/20 $AgNO_3$	2263	1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	17,4
14.5.1.3.	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	8324	—	64,1
	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 1 ml n/10 HNO_3	4 ml n/20 $AgNO_3$	1458	—	11,2
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 2,5 ml n/10 HNO_3	4 ml n/20 $AgNO_3$	1140	—	8,77
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 5 ml n/10 HNO_3	4 ml n/20 $AgNO_3$	428	—	3,3
14.5.1.4.	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	6324	—	48,6
	2 ml n/20 KBr + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	9631	—	74,1
	2 ml n/20 KJ + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	12386	—	95,5

Aufgabe Nr.	Vorlage	Fällungsmittel	Zählrate min^{-1}	nachträgliche Zusätze	adsorbierte PO_4^{3-}-Menge %
	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	6082	—	46,8
	2 ml n/20 NaCl + 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 1 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	2327	—	17,9
14.5.1.5.	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 2 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	1639	—	12,6
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 3 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	597	—	4,6
	2 ml n/20 NaCl, 1 ml akt. PO_4^{3-}-Lösung + 4 ml inakt. PO_4^{3-}-Lösung	4 ml n/20 $AgNO_3$	271	—	2,08

5%ige $Fe(NO_3)_3$-Lösung
Ammoniumkarbonat
Ammoniumrhodanid
halbconc. HCl, 2 n HCl
Scheidetrichter (25 ml)
Zentrifuge
Präparateschälchen
kompl. Meßanordnung
Reibeschale

14.6.4. *Arbeitsanleitung*

Zunächst wird die Hauptmenge des Urans nach Aufgabe 16.1. abgetrennt. Die salzsaure Lösung des UX_1 wird mit 5 Tropfen der $Fe(NO_3)_3$-Lösung versetzt, auf 40—50 °C erwärmt und das Eisenhydroxid mit 0,5 g Ammoniumkarbonat ausgefällt. Dabei werden Uranreste komplex in Lösung gehalten. Man zentrifugiert, trennt von der Lösung und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Zur weiteren Reinigung wird eine Umfällung empfohlen.

Das $Fe(OH)_3$ wird in etwa 10 ml halbconc. HCl gelöst und 0,1 ml davon eingedampft und gemessen. Den Rest versetzt man mit Ammoniumrhodanidlösung (Überschuß vermeiden) und schüttelt das Eisenrhodanid mit Äther aus, bis die wäßrige Phase farblos ist. Auf Vollständigkeit der Extraktion ist zu prüfen! Man dampft die Lösung ein, raucht die Ammonsalze ab und nimmt in 10 ml 2 n HCl auf. 0,1 ml dieser Lösung werden gemessen.

14.6.5. *Beispiel*

Tabelle 24 zeigt die Ergebnisse, die mit 0,25 g $UO_2(NO_3)_2$ erzielt wurden.

Tabelle 24: Ergebnisse der UX_1-Abtrennung durch Eisenhydroxidfällung

Substanz	Zählrate z min^{-1}	Ausbeute %
$UO_2(NO_3)_2$	20123	100
Ätherauszug	494	2,5
UX_1 mit Träger	19750	98,6
UX_1 ohne Träger	19475	97,2

Literatur

[1] Bresler, Ss. Je.: Die radioaktiven Elemente. Berlin 1957.
[2] Hecht, F., und M. K. Zacherl: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II. Wien 1955, S. 161—197 (Beitrag von E. Broda und T. Schönfeld).

[3] Chlopin, W. G.: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **71** (1950) 901.
[4] Doerner, H., und W. Hoskins: J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 662.
[5] Wahl, A. A., und N. A. Bonner: Radioactivity Applied to Chemistry. New York 1951.
[6] Haissinsky, M.: Electrochimie des substance radioactives. Paris 1946.
[7] Lind, S. C., J. E. Underwood und C. F. Whittemore: J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 465.
[8] Erbacher, O., und B. A. Nikitin: Z. physik. Chem., Abt. A, **158** (1932) 216.
[9] Fajans, K., und P. Beer: Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 3486.
[10] Paneth, F.: Physik. Z. **15** (1914) 924.
[11] Hahn, O.: Z. physik. Chem., Abt. A, **144** (1929) 161.
[12] Lottermoser, A.: J. prakt. Chem. **72** (1905) 39.
[13] Lottermoser, A.: J. prakt. Chem. **75** (1906) 374.
[14] Fajans, K., und T. Erdey-Gruz: Z. physik. Chem., Abt. A, **158** (1932) 97.
[15] Imre, L.: Z. physik. Chem., Abt. A, **153** (1931) 127 und 262.

15. GRUPPE
IONENAUSTAUSCHCHROMATOGRAPHIE

Einführung

Die Ionenaustauschmethoden zählen zu den moderneren Trennverfahren der Chemie und werden in neuerer Zeit auch auf analytische [1]—[3] und industrielle Probleme [4] angewandt.

Organische Ionenaustauschharze sind hochpolymere, wasserunlösliche Substanzen, deren chemisches Grundgerüst dem eines Kunststoffes entspricht. So entsteht z. B. aus Phenol und Formaldehyd das allgemein bekannte Bakelit (Abb. 160).

$$HO-C_6H_4-H \; + \; O{=}CH_2 \; + \; H-C_6H_4-OH \rightarrow HO-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-OH \text{ usw.}$$

Abb. 160 Bakelitbildung

Führt man nun noch hydrophile Gruppen in das Molekül ein, z. B. $—SO_2H$ oder —COOH, so erhält man das in Abb. 161 skizzierte Grundgerüst eines Ionenaustauschharzes.

$$HO-C_6H_3(SO_3H)-CH_2-C_6H_3(SO_3H)-OH$$

Abb. 161 Grundgerüst eines Sulfonsäureharzes

Die uns bekannten Kationenaustauscher tragen in der Hauptsache die folgenden austauschaktiven Gruppen:

$$-SO_3H, \ -COOH, \ -OH, \ -PO(OH)_2, \ -P(OH)_2.$$

Bei Anionenaustauschern findet man

$$-NH_2, \ =NH, \ \equiv N, \ \equiv N-OH$$

als wirksame Gruppen.

Auch synthetische, anorganische Ionenaustauscher, wie Zr- und Th-Hydroxide oder Zirkonphosphate, finden in zunehmendem Maße Anwendung.

Die häufig benutzten stark sauren Kationenaustauscher Wofatit KPS 200 oder Dowex 50 sind Kopolymerisate von Styrol und Divinylbenzol (ca. 10:1), die, wie Abb. 162 zeigt, die Sulfonsäuregruppen am Kern tragen.

Abb. 162 Aufbau eines Ionenaustauschers vom Typ Dowex 50 bzw. KPS 200

Die austauschaktiven (hydrophilen) Gruppen können infolge ihres sauren Charakters ihre H^+-Ionen gegen andere Kationen austauschen. Bei der Beladung eines solchen Harzes in der H-Form läuft folgender Vorgang ab:

$$(-SO_3^-)H^+ + Me^+ \rightleftarrows (-SO_3^-)Me^+ + H^+. \qquad (15.1)$$

Diese Austauschgleichgewichte gehorchen in erster Näherung dem Massenwirkungsgesetz. Für genauere Betrachtungen hat man Selektivitätskoeffizienten als Maßgröße eingeführt.

Die Bindefestigkeit eines Ions am Austauscher hängt im wesentlichen von zwei Faktoren ab:

a) von der Ladung,

b) vom Radius des hydratisierten Ions.

Die Haftfestigkeit nimmt mit zunehmender Ladung des Ions zu

$$Na^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+} < Th^{4+}.$$

Bei gleicher Ladung nimmt die Haftfähigkeit mit zunehmendem Radius des hydratisierten Ions ab

$$Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+.$$

Daraus ergibt sich etwa folgende Affinitätsreihe:

$$Li^+ < H^+ < Cs^+ < Ag^+ < Tl^+ < Fe^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Sc^{3+} < Y^{3+} < La^{3+} < Th^{4+}.$$

Für Anionenaustauscher gibt es ähnliche Reihen:

$$F^- < OH^- < H_2PO_4^- < HCO_3^- < BrO_3^- < Cl^- < NO_2^- < CN^- < Br^- < NO_3^- < HSO_4^- < J^- < ClO_4^-.$$

Die Trennung an Ionenaustauschern erfolgt durch Verdrängungselution mit Mineralsäuren verschiedener Konzentration. Bei sehr ähnlichen Ionen, wie z. B. den Transuranen, kann auf diesem Wege nicht immer eine ausreichende Trennung erzielt werden. Man verwendet deshalb häufig Komplexbildner wie EDTA, die sehr stabile (z. B. Chelat-)Komplexe bilden, deren relative Stabilität aber sehr unterschiedlich ist. Dadurch werden hohe Selektivität und gute Trennmöglichkeit für sehr ähnliche Ionen erreicht [5]. Mittels Ionenaustauschchromatographie konnten erstmalig die Seltenen Erdelemente im großen Maßstab getrennt werden. Am Ionenaustauscher verhalten sich Spurenelemente ($> 10^{-14}$ g) genauso wie Makromengen, so daß dieses Verfahren für die Radiochemie besondere Bedeutung besitzt [6].

15.1. Uran-Thorium-Trennung

15.1.1. Aufgabenstellung

UX_1 ist unter Verwendung von KPS 200 oder Dowex 50 trägerfrei vom Uran abzutrennen.

Zeige, daß sich die gesamte β-Aktivität des Uranylnitrats in der UX_1-Fraktion befindet.

Mit einem α-Szintillationszähler (s. Aufgabe 4.1.) prüfe man, ob das abgetrennte UX_1 noch Uranverunreinigungen aufweist. (Bei sauberer Abtrennung keine α-Aktivität!)

15.1.2. Grundlagen

Die Abtrennung des UX_1 vom Uran war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Schon im Jahre 1900 stellte Crookes [7] fest, daß Ätherlösungen von Uranylnitrat keine β-Aktivität mehr zeigen. Es stellte sich heraus, daß das Kristallwasser des Uranylnitrats eine wäßrige Phase bildet, in der praktisch das gesamte UX_1 angereichert wird. Hierauf bauen sich einige Trennmethoden auf [8]

(vgl. Aufgabe 16.1.). Neben einer größeren Zahl von Fällungs- und Adsorptionsreaktionen [9]—[12] sind auch in den letzten Jahren Ionenaustauscher erfolgreich zur Abtrennung des UX_1 in trägerfreier Form eingesetzt worden. SCHWEITZER und WHITNEY [13] adsorbierten Uranylnitratlösung auf einer Kationenaustauschersäule und eluierten mit 3 n HCl das Uran. Nach längerem Waschen wird auch das UX_1 eluiert. Eingehende Studien zur Herstellung von trägerfreien Thorium-234-(UX_1)-Präparaten mittels Ionenaustauschers wurden von DYRSSEN [14] durchgeführt. Er eluierte das Uran mit 2 n HCl und daran anschließend das UX_1 mit Oxalsäure.

Man beachte, daß das UX_2 im UX_1 rasch anwächst und sich nach etwa 12 min mit dem UX_1 im radioaktiven Gleichgewicht befindet.

15.1.3. Zubehör

2 n HNO_3
3 n HNO_3
Uranylnitratlösung (500 mg/ml)
Spritzflasche
1 g Wofatit KPS 200
Ionenaustauschersäule
n/2 Oxalsäure
Fortunapipette
Bechergläser, 25 ml
Abdampfschale
Meßschälchen
komplette Meßanordnung
α-Szintillationszähler

15.1.4. Arbeitsanleitung

15.1.4.1. Aufbau der Ionenaustauschersäule

Die Kolonne besteht aus einem etwa 5 cm langen und 0,4 cm starken (lichte Weite) Glasrohr, das am unteren Ende einen Kapillarhahn und am oberen Ende eine trichterförmige Erweiterung trägt (Abb. 163).

Um beim Füllen der Säule Luftpolster zu vermeiden, füllt man sie mit Wasser und schüttet das Ionenaustauschharz langsam ein. (Es muß vor dem Einfüllen auf seinen Quellungszustand gebracht werden, was durch mehrstündiges Einlegen in destilliertes Wasser erfolgt.) Mit 2 n HNO_3 wird der Austauscher in den Arbeitszustand versetzt. Dies erreicht man

Glaswolle
Harz
Glaswolle

Abb. 163 Ionenaustauschersäule, mit Harz gefüllt, zur UO_2^{2+}-Th^{4+}-Trennung

dadurch, daß man so lange Säure über die gefüllte Säule laufen läßt, bis der Ablauf stark sauer reagiert. Nachdem man etwa $^1/_2$ Stunde gewartet hat, wird noch etwas Säure durch die Kolonne geschickt. Nun wäscht man die Säure mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers aus. Es muß unbedingt darauf geachtet werden, daß das Austauscherharz immer restlos von Flüssigkeit bedeckt ist und die Kolonne nicht leer läuft.

15.1.4.2. Trennvorgang

1 ml der Uranylnitratlösung wird auf die Säule gegeben und das Uran mit 2 n HNO_3 eluiert, bis das Filtrat farblos ist. Danach wird mit 2 bis 3 ml 3 n HNO_3 und 3 ml H_2O gespült. Während dieser Zeit dampft man 0,5 ml der Uranylnitratlösung (Vergleichsprobe) auf einem Meßschälchen ein.

Da die Durchlaufgeschwindigkeit der Elutionslösung die Trennleistung stark beeinflußt, soll sie im Versuch 0,3 ml/min nicht übersteigen. Auf der Säule befindet sich jetzt noch das gesamte UX_1. Dieses wird mit 8 ml n/2 Oxalsäure eluiert. Man wäscht mit 3 ml destilliertem Wasser nach, dampft das Eluat ein und bringt den Rückstand auf einem Al-Schälchen zur Messung. Beim Eindampfen kristallisiert zunächst Oxalsäure aus, die aber restlos absublimiert.

Alle Uranrückstände sind zu sammeln!

Anmerkung: Die Trennung kann mit gleichem Erfolg auch mit anderen Kationenaustauschern, wie Wofatit F, analog dieser Vorschrift erfolgen. Anstelle der HNO_3 verwendet man z. B. 2 n HCl als Elutionsmittel. Uran bildet in HCl anionische Komplexe $(UO_2Cl_4)^{2-}$, die an Anionenaustauschern wie Wofatit SB (Cl-Form) aus 9 n HCl adsorbiert werden. UX_1 wird nicht adsorbiert und kann von Uran getrennt werden.

15.1.5. Beispiel

β-Aktivität der Vergleichsprobe $z = 10244\ \text{min}^{-1}$,
β-Aktivität der UX_1-Fraktion $z = 10053\ \text{min}^{-1}$,
α-Aktivität der UX_1-Fraktion $z = 8\ \text{min}^{-1}$.

15.2. Trennung des Lanthan-140 von Barium-140 mit Ionenaustauschern

15.2.1. Aufgabenstellung

Aus einer trägerarmen ^{140}Ba-Lösung (ca. 1 μCi) soll das Folgeprodukt ^{140}La mit Hilfe von Wofatit KPS 200 (Dowex 50) trägerfrei abgetrennt werden. Die Eluate werden in einem Flüssigkeits- oder Durchflußzählrohr gemessen und die Ergebnisse (Zählrate gegen Milliliter Eluat) graphisch dargestellt.

15.2.2. Grundlagen

In Versuch 14.4. sind wir schon einer $^{140}Ba/^{140}La$-Trennung durch Fällungsreaktionen begegnet. Da die Ionenaustauscher in der Radiochemie eine sehr wesentliche Rolle spielen [1], [15]—[17], soll dieser Versuch, abgesehen von seiner praktischen Bedeutung, gewisse Grundprinzipien des Ionenaustausches demonstrieren. ^{140}Ba ($t_{1/2} = 12{,}8$ d) zerfällt durch Emission von β-Strahlen (60% 1 MeV und 40% 0,5 MeV) und γ-Quanten (0,5 MeV) in Lanthan-140, das durch Emission harter β-Strahlen und γ-Quanten verschiedener Energie in Cer übergeht. (Über Aktivitätsabfall bzw. -anstieg vergleiche Versuch 14.4.)

Gibt man das zu trennende Gemisch auf die Säule, so werden die Kationen durch Austausch mit den Kationen der Säule (z. B. NH_4^+) in der oberen Harzzone adsorbiert. Die Trennung erfolgt dann mit einem geeigneten Elutionsmittel (5%ige Citronensäure). Die Elution hängt in starkem Maße von der Komplexbildung der zu trennenden Kationen ab. Citronensäure dissoziiert in drei Stufen nach folgendem Schema:

$$H_3Cit \xrightarrow{-H^+} H_2Cit^- \xrightarrow{-H^+} HCit^{2-} \xrightarrow{-H^+} Cit^{3-}.$$

Der Grad der Dissoziation ist von der H^+-Ionenkonzentration abhängig. Im Prinzip bilden alle drei Citratanionen Komplexe, wobei die Komplexbildungstendenz vom Cit^{3-} zum H_2Cit^- abnimmt. Im Bereich von $p\text{H} \approx 3$ liegen praktisch nur H_2Cit^--Ionen vor [18].

In der Säule spielen sich folgende Reaktionen ab:

$$La^{3+} + 3\,NH_4 - R \rightleftarrows LaR_3 + 3\,NH_4^+ \tag{15.2}$$

$$La(H_2Cit)_3 \rightleftarrows La^{3+} + 3\,H_2Cit^-. \tag{15.3}$$

Bezeichnet man die Gleichgewichtskonstante der Gleichung (15.2) mit $K_{\text{Austausch}}$, die der Gleichung (15.3) mit K_{Komplex} und das Gesamtgleichgewicht zwischen Harz und Lösung mit K_a, so gibt innerhalb bestimmter Grenzen Gleichung (15.4) die Abhängigkeit K_a vom pH und der Ammoniumionenkonzentration an [19].

$$K_a = \frac{K_{\text{Austausch}} \cdot K_{\text{Komplex}}}{K_1^3} \left(\frac{H-R}{NH_4^+}\right)^3 \left(\frac{H^+}{H_3Cit}\right)^3, \tag{15.4}$$

wobei K_1 die erste Dissoziationsstufe der Citronensäure ($H_3Cit \rightleftarrows H_2Cit^- + H^+$) ist. Die Seltenen Erden (La) bilden bei pH 3 starke Citratkomplexe von der Form $Me(H_2Cit)_3$ [20]. Unter diesen Bedingungen existieren noch keine stabilen Citratkomplexe der Erdalkalien (Ba). Erst oberhalb pH 5 sind die Erdalkalikomplexe beständig. Diese Tatsache bildet die Grundlage der Ba/La-Trennung mit Citronensäure bei verschiedenen pH-Werten [21].

15.2.3. Zubehör

Ionenaustauschersäule mit Vorratsgefäß
Wofatit KPS 200 in H-Form (Dowex 50)
Citratlösung pH 3,6
Citratlösung pH 6

1 μCi/ml ^{140}Ba-Lösung
Meßzylinder (20 ml)
Bechergläser (50 ml)
Al-Schälchen
komplette Meßanordnung mit Flüssigkeits- oder Durchflußzählrohr

15.2.4. Arbeitsanleitung

Die Ionenaustauschersäule ist prinzipiell wie in Abb. 163, Aufgabe 15.1. aufgebaut; sie soll etwa 20 cm lang sein und 5 mm Durchmesser haben. Die Kolonne wird, wie beschrieben, gefüllt und in den arbeitsfertigen Zustand gebracht. 1 ml einer ^{140}Ba/^{140}La-Lösung wird auf die fertige Säule gegeben. Danach läßt man bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 3 ml/min etwa 100 ml destilliertes Wasser durch die Säule laufen. Man prüfe, ob das ablaufende Wasser Aktivität aufweist.

Nun eluiert man bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit mit 5%iger Citronensäurelösung vom *p*H 3,6. Je 15 ml des Eluats werden fortlaufend im Flüssigkeits- oder Durchflußzählrohr gemessen. Die Ergebnisse werden graphisch dargestellt (Ordinate: Zählrate; Abszisse: ml Eluat). Wenn die ablaufenden Proben keine Aktivität mehr aufweisen, wird mit einer Citratlösung vom *p*H 6 unter gleichen Bedingungen weitergearbeitet und das Ergebnis ebenfalls in das Diagramm eingetragen. Zur Bestimmung der Nullrate (z_0) muß das Flüssigkeitszählrohr immer mit destilliertem Wasser gefüllt werden. Es ist ferner darauf zu achten, daß das Zählrohr, besonders bei abfallender Zählrate, gut ausgespült wird. Vor dem Einsetzen in die Apparatur muß das Flüssigkeitszählrohr außen absolut trocken sein! Aus der Barium-140- und Lanthan-140-Fraktion kann je eine Probe (Zählrohrfüllung) mit hoher Zählrate in einem Präparateschälchen eingedampft werden. Durch tägliches Messen kann der ^{140}La-Abfall bzw. der ^{140}Ba-Anstieg (durch Nachbildung der Tochtersubstanz ^{140}La) verfolgt werden.

In welcher Reihenfolge werden Ba^{2+} und La^{3+} auf der Säule gebunden? In welcher Reihenfolge erscheinen sie im Eluat? Kann man aus der Elutionskurve auf den quantitativen Gehalt des Eluats schließen?

Ergänzungen: Die Citratlösungen werden mit konzentriertem Ammoniak auf den entsprechenden *p*H-Wert eingestellt.

In vollkommen analoger Weise können Strontium-90 und Yttrium-90 voneinander getrennt werden. Zur Elution des ^{90}Y verwendet man zweckmäßigerweise eine Citratlösung vom *p*H 2,6; im übrigen gilt das für die Barium-Lanthan-Trennung Gesagte.

Strontium-90 ist mit 27,7 Jahren Halbwertszeit einer der biologisch gefährlichsten β-Strahler. ^{90}Sr reichert sich nach Inkorporierung in den Knochen an und schädigt die blutbildenden Organe. Der menschliche Körper darf insgesamt höchstens 1 μCi aufnehmen! Es muß auf peinlichste Sauberkeit beim Arbeiten und auf Vermeidung jeglicher Kontamination größter Wert gelegt werden. Alle Rückstände sind sorgfältig zu sammeln.

15.2.5. Beispiel

Wir haben 1 μ Ci ^{140}Ba/^{140}La-Gleichgewichtsaktivität eingesetzt und den Aktivitätsverlauf in einer kontinuierlich arbeitenden Anordnung (Abb. 164) verfolgt.

Abb. 164
Apparatur zur kontinuierlichen Aktivitätsmessung der Elutionsflüssigkeit

In Abb. 165 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Verwendet wurden: Wofatit KPS 200; Citronensäurelösung vom pH 3,6 und 6.

Abb. 165 Barium-140-Lanthan-140-Elutionskurve

15.3. Abtrennung von Polonium-210 aus bestrahltem Wismut

15.3.1. Aufgabenstellung

Von im Reaktor bestrahltem Wismut ist das Nachfolgeprodukt ^{210}Po in trägerfreier Form mittels wenig vernetzter stark basischer Anionenaustauscher, wie Amberlit XE 98 oder Wofatit SbU, abzutrennen. Man verfolge den Aktivitätsverlauf in der Eluatlösung.

15.3.2. Grundlagen

In den natürlichen Zerfallsreihen entsteht ^{210}Po als Folgeprodukt von ^{210}Bi:

$$RaD(^{210}Pb) \xrightarrow[19{,}4\,a]{} RaE(^{210}Bi) \xrightarrow[5\,d]{} RaF(^{210}Po).$$

Zur Abtrennung des ^{210}Po aus diesem Gleichgewicht sind eine Vielzahl von Methoden ausgearbeitet worden. Sehr einfach verlaufen elektrochemische Abtrennungen; auch Solventextraktionen und Abtrennungen mit Ionenaustauschern sind bekannt [22]—[24]. In neuerer Zeit gewinnt man Polonium durch Bestrahlung von Wismutmetall mit thermischen Neutronen. Dabei wird das Wismut aktiviert, und es entsteht ^{210}Bi, das mit einer Halbwertszeit von 5 d in ^{210}Po (Halbwertszeit 138,4 d) zerfällt. Für die Abtrennung des ^{210}Po aus bestrahltem Wismut können die Verfahren zur Abtrennung des RaF vom RaE bzw. RaD nicht ohne weiteres übertragen werden, da die großen Mengen an inaktivem Wismut den Verlauf und die Ausbeute der angegebenen Verfahren verändern.

Polonium bildet in neutraler bzw. schwach saurer Lösung Radiokolloide und Hydrolyseprodukte, die sehr stark an Grenzflächen adsorbiert werden. Deshalb wird die Trennung in stark saurer Lösung, in der das Polonium als Anion — z. B. als $PoCl_6^{-2}$ — vorliegt, durchgeführt.

15.3.3. Zubehör

bestrahlte Wismutprobe
verd. HNO_3 (1:1)
conc. HCl, 1 n HCl
Ionenaustauschersäule
Ionenaustauschharz Amberlit XE 98 (Wofatit SbU)
V2A-Meßschälchen
Infrarotlampe
komplette Meßanordnung mit α- und β-Zähler

15.3.4. Arbeitsanleitung

Etwa 2 g Ionenaustauschharz (0,1 bis 0,15 mm Korngröße) werden in einer Säule von 0,5 cm Durchmesser und ca. 6 cm Länge mittels 2 n HCl in die Cl^--Form

überführt. Die bestrahlte Wismutprobe wird in HNO_3 (1:1) langsam gelöst, mehrmals mit conc. HCl abgeraucht und ein Aliquot dieser HCl-Lösung auf die Säule gebracht. Man eluiert zunächst mit etwa 60 ml conc. HCl das Wismut und die radioaktiven Verunreinigungen wie ^{111}Ag. Das Eluat ist auf $\beta^- + \gamma$-Aktivität zu prüfen! Anschließend wird das Polonium mit HNO_3 (1:1) eluiert. Vor dem Po erscheint im Filtrat noch eine geringe Fremdaktivität, die verworfen wird. Zur Aktivitätsmessung werden je 1 ml des Eluats auf V2A-Schälchen vorsichtig eingedampft und in die entsprechende Meßapparatur gebracht. Zum Nachweis des Poloniums kann man auch die Flüssigkeitsprobe mit 2 bis 3 mg Wismutträger versetzen und das Po durch Mitfällung an Wismutsulfid ausfällen, filtrieren, trocknen und so zur Messung verwenden.

Hinweis: Das Polonium läßt sich nicht quantitativ von der Säule eluieren. 10 bis 20% bleiben irreversibel gebunden. Wie läßt sich das erklären?

15.3.5. Beispiel

Die Probe wurde wie beschrieben behandelt, auf die Säule gebracht und mit 60 ml conc. HCl behandelt. Die Ergebnisse der anschließenden HNO_3-Elution gibt Abb. 166 graphisch wieder.

Abb. 166
Zählrate in Abhängigkeit von der eluierten Menge HNO_3 1:1 (Harz XE 98) o = α-Aktivität, × = $\beta^- + \gamma$-Aktivität

Literatur

[1] Samuelson, O.: Ion-Exchangers in Analytical Chemistry. New York 1953.
[2] Boyd, G. E., J. Schubert and A. W. Adamson: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2818.
[3] Schubert, J., and G. E. Boyd: Manhattan Projekt Report CN 1873 Jan., 1945.

[4] GRIESSBACH, R.: Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Berlin 1961.
[5] SCHUBERT, J., and J. W. RICHTER: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 4259.
[6] MARINSKY, J. A., L. E. GLENDENIN and C. D. CORYELL: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 2781
[7] CROOKES, W.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **66** (1900) 409.
[8] NORSTRÖM, A., and L. G. SILLEN: Svensk kem. Tidskr. **60** (1948) 227.
[9] ERBACHER, O., W. HERR und M. WIEDEMANN: Z. anorg. Chem. **252** (1944) 282.
[10] MEYER, S., und E. SCHWEIDLER: S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, **193** (1904) 1057.
[11] LEVIN, M.: Physik. Z. **7** (1906) 692.
[12] RITZEL: Z. physik. Chem. **67** (1909) 725.
[13] SCHWEITZER, G.K., and J. B. WHITNEY: Radioaktive Tracer Techniques. New York 1949.
[14] DYRSSEN, D.: Svensk kem. Tidskr. **62** (1950) 153.
[15] CORYELL, C. D., and N. SUGARMAN: Radiochemical Studies: The Fission Products. Nat. Nucl. Energy Series Div. IV, Vol. 9. New York 1951.
[16] FRIEDLANDER, G., und J. W. KENNEDY: Introduction to Radio-Chemistry. New York 1949.
[17] SCHUBERT, J.: Principles of Ion Exchange. New York.
[18] SCHUBERT, J., and J. W. RICHTER: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 4259.
[19] KETELLE, B. H., und G. E. BOYD: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2800 u. 2859.
[20] COHN, W. E., G. W. PARKER and E. R. TOMPKINS: Nucleonics **3** (1948) H. 5, S. 22.
[21] KRUGER, P., and C. D. CORYELL: J. chem. Educat. **32** (1955) 280.
[22] LEVI, M. C., and J. DANON: J. Chromatogr. [Amsterdam] **3** (1960) 584.
[23] ISHIMORI, T.: Bull. chem. Soc. Japan **28** (1955) 432.
[24] MOORE, F.: Analytic. Chem. **32** (1960) 1048.

16. GRUPPE
SOLVENTEXTRAKTION ODER VERTEILUNG ZWISCHEN ZWEI FLÜSSIGEN PHASEN

Einführung

Die Solventextraktion [1]—[3] wurde in der Technik schon frühzeitig zur Trennung von Substanzen benutzt. Im Laboratorium dagegen beschränkte sich ihre Anwendung auf einfache Verteilungen, das heißt, auf das Ausschütteln im Scheidetrichter. Erst am Anschluß an die Arbeiten von CRAIG über die multiplikative Verteilung im Jahre 1944 [4] wurde die Solventextraktion zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel der chemischen Forschung, während weit früher veröffentlichte Untersuchungen von FRENC [5] und JANTZEN [6] unbeachtet geblieben waren. Diese Trennmethode weist gegenüber anderen Trennverfahren (mechanischer Trennung, Fällung, Destillation, Kristallisation, chromatographischer Arbeiten usw.) einige Vorzüge auf. Dazu gehören:

1. Klare theoretische Verhältnisse, die sowohl für Makro- als auch für Mikromengen Gültigkeit besitzen.
2. Zeitsparendes und verlustloses Arbeiten bei schwierigen Trennproblemen.

3. Äußerst schonende Behandlung der zu trennenden Substanzen.
4. Möglichkeit der Anreicherung geringer Substanzmengen aus stark verdünnten Lösungen.

Die Verfahren der Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen gehen im Idealfall auf die Anwendung des Nernstschen Verteilungssatzes zurück. Dieser besagt, daß sich eine Substanz zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten bei gegebener Temperatur unabhängig von der Konzentration und von der Gegenwart anderer Substanzen in konstanter und reproduzierbarer Weise verteilt. Das Verhältnis der Substanzkonzentrationen in beiden Flüssigkeitsschichten wird als Verteilungskoeffizient k bezeichnet. Es ist

$$\frac{C_l}{C_s} = k, \tag{16.1}$$

wenn C_l die Konzentration in der spezifisch leichteren und C_s die Konzentration in der spezifisch schwereren Phase ist (beispielsweise in mol/l).

Gewöhnlich gehen in die mathematische Darstellung der Verteilungsverfahren nicht die Konzentrationen, sondern die relativen Substanzmengen in beiden Phasen ein. Deshalb wurde statt des klassischen, volumenunabhängigen Verteilungskoeffizienten k die Verteilungszahl G als Verhältnis der Substanzmengen in beiden Flüssigkeitsschichten eingeführt.

$$G = \frac{p}{q} = k\,\frac{V_l}{V_s}, \tag{16.2}$$

wobei p und q die relativen Substanzmengen, d. h. die Substanzmengen in Ober- und Unterphase, bezogen auf die Gesamtsubstanzmenge, bedeuten, während V_l und V_s die Volumina der beiden Phasen bezeichnen.

Der Unterschied in den Verteilungskoeffizienten bzw. Verteilungszahlen zweier Substanzen kann zu ihrer Trennung durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen ausgenutzt werden. Als Maß für die Trennbarkeit zweier Substanzen A und B dient das Verhältnis ihrer Verteilungskoeffizienten oder ihrer Verteilungszahlen, der Trennfaktor β:

$$\beta = \frac{k_A}{k_B} = \frac{G_A}{G_B}. \tag{16.3}$$

Definitionsgemäß ist $\beta > 1$.

β hängt ebenso wie k und G vom verwendeten Lösungsmittelsystem ab und kann somit durch Änderung desselben in seiner Größe beeinflußt werden. Bei kleinen Trennfaktoren ($\beta < 100$) können zwei Substanzen durch ein einfaches Verteilungsverfahren (z. B. Ausschütteln) kaum noch getrennt werden. Um größere Trennwirkungen zu erzielen, sind multiplikative Verteilungsverfahren erforderlich, bei denen die kleinen Trenneffekte der Einzelprozesse im Prinzip beliebig vervielfacht werden können. β ist so auch ein Maß des zeitlichen und apparativen Aufwandes, der für eine Trennung erforderlich ist.

Als weiterer wichtiger Parameter eines Verteilungsprozesses wurde der Volumenfaktor α als Produkt der Verteilungszahlen zweier Substanzen definiert:

$$\alpha = G_A G_B.$$

Er bestimmt das zur Trennung der beiden Substanzen am besten geeignete Volumenverhältnis der Phasen, wobei die Trennwirkung steigt bzw. die Zahl der benötigten Stufen einer multiplikativen Verteilung sinkt, je mehr sich α dem Wert 1 nähert.

Nach dem bisher Gesagten gilt für eine einfache Verteilung, wenn z. B. a Gramm einer Substanz aus V_s ml Wasser n-mal mit V_l ml nichtwäßrigem Lösungsmittel extrahiert werden sollen und nach der 1. Verteilung x_1 Gramm Substanz in der wäßrigen Phase verbleiben:

$$p = \frac{x_1}{a} \quad \text{und} \quad q = \frac{a - x_1}{a}.$$

Die Verteilungszahl berechnet sich dann nach (16.2) zu

$$G = \frac{x_1}{a - x_1}.$$

Ist G bekannt, läßt sich x_1 ausrechnen

$$x_1 = \frac{G}{G + 1} a.$$

Nach n Verteilungen verbleiben in der wäßrigen Phase x_n Gramm

$$x_n = \left(\frac{G}{G + 1}\right)^n a.$$

Ist statt der Verteilungszahl der Verteilungskoeffizient bekannt, so gilt nach (16.2) auch

$$x_n = \left(\frac{k V_l}{k V_l + V_s}\right)^n a.$$

In vielen Fällen folgt die Verteilung einer Substanz nicht dem Nernstschen Gesetz (16.1). Abweichungen davon sind vor allem bei hohen Konzentrationen, wenn die interionischen und intermolekularen Wechselwirkungskräfte in Erscheinung treten, zu erwarten. Auch bei Dissoziation, Assoziation und chemischer Reaktion der zu verteilenden Substanzen in bzw. mit einem der Lösungsmittel werden konzentrationsabhängige Verteilungskoeffizienten gefunden. Die Ermittlung gesuchter Größen — z. B. die für eine Verteilung benötigte Stufenzahl n — wird in diesem Fall häufig auf graphischem Wege durchgeführt. Die Trennung von Substanzen wird durch konzentrationsabhängige Verteilungskoeffizienten im allgemeinen erschwert.

Zur Trennung bestimmter Gemische metallischer Kationen durch Solventextraktion werden sehr oft organische Komplexbildner verwendet [7], da die entstehenden Metallkomplexe im Gegensatz zu den meisten Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln recht gut löslich sind. Je nach Art des Komplexes spricht man von Chelatsystemen oder Ionenassoziationssystemen, wobei erstere stark kovalenten Charakter besitzen, letztere hingegen polar aufgebaut sind. Auf Grund der Tatsache, daß die Komplexbildner vielfach schwache Säuren oder Basen sind,

läßt sich die starke pH-Abhängigkeit der Existenz von Metallkomplexen erklären. Man kann daher durch Änderung des pH-Wertes sehr hohe Selektivwirkungen erreichen.

So können RaD und RaE mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff dadurch getrennt werden, daß beim pH-Wert 3 das RaE als Dithizonkomplex in die organische Phase geht, während RaD in der wäßrigen Phase verbleibt. Beim pH-Wert 9 kann das RaD extrahiert werden [8].

β-Diketone, wie Acetylaceton und Dibenzoylmethan, sind sehr oft bei der Trennung von Spaltprodukten verwandt worden. Die Enolform des Ketons reagiert mit den verschiedenen Kationen, wie hier am Beispiel des Dibenzoylmethans mit Th^{4+} gezeigt wird, in folgender Weise:

$$C_6H_5-\underset{\underset{HO}{|}}{C}{=}CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + Th^{4+} \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{|}}{C}{=}CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \quad (O \cdots Th/4 \cdots O)$$

Dabei hat das Thorium die Koordinationszahl 8.

In den letzten Jahren sind eine Vielzahl von Komplexbildnern, wie das Thenoyltrifluoraceton, eben wegen ihrer Selektivität bekannt geworden und zur Extraktion der verschiedenen Radionuklide, aber auch der Lanthaniden und Actiniden verwendet worden [9]—[12]. Thenoyltrifluoracetonkomplexe mit den verschiedenen Kationen sind bis auf wenige Ausnahmen nur in einem sehr eng begrenzten pH-Bereich beständig. So lassen sich beispielsweise Thorium, Polonium, Blei, Thallium und Actinium nacheinander durch Änderung des pH-Wertes als TTA-Komplexverbindungen mit Benzol extrahieren.

Die bisher aufgeführten Metallkomplexe und die von Cupferron, 8-Oxychinolin, Dimethylglyoxim u. a. gehören vorwiegend zu den Chelatsystemen. Zu den extrahierbaren Ionenassoziationssystemen zählen besonders die salzartigen Verbindungen der Metalle mit O-haltigen organischen Lösungsmitteln, wie Ketone und Äther. Charakteristisch ist das Auftreten von Oxoniumionen. So erfolgt die Extraktion von Fe^{3+} aus stark salzsaurer Lösung mit Diäthyläther mit großer Wahrscheinlichkeit als $(C_2H_5)_2O{:}H^+$; $FeCl_4[(C_2H_5)_2O]_2^-$. Weiter gehören in diese Gruppe die Verbindungen mit höhermolekularen tertiären Aminen, die als substituierte Ammoniumionen mit komplexen Metallanionen ein Ionenpaar (z. B. $ZnCl_4^{2-}$; $2(C_6H_5CH_2)_3NH^+$) oder nach Art der Seifen mit Metallkationen kolloide Aggregate (Micellen) bilden.

Die größte Bedeutung der Solventextraktion für die Radiochemie liegt in der Trennung von Spaltprodukten, die technisch in großem Umfang durchgeführt wird (vgl. nachstehende Aufgabe). Weiter wird sie häufig zur Untersuchung eines Strahlers auf radioaktive Reinheit, zur Bestimmung von Komplexkonstanten und zum Studium von Verteilungsgleichgewichten eingesetzt.

16.1. Uran-Thorium-Trennung

16.1.1. Aufgabenstellung

Das im Uranylnitrat befindliche Thoriumisotop UX_1, das sich durch α-Zerfall des ^{238}U gebildet hat, soll durch Extraktion abgetrennt bzw. angereichert werden.

16.1.2. Grundlagen

Gegenwärtig ist eine Vielzahl von Verfahren zur Uran-Thorium-Trennung durch Ionenaustausch (vgl. Aufgabe 15.1.), Mitfällung und Extraktion bekannt. Im einfachsten Falle wird Uranylnitrat in Äther gelöst. Das Thoriumnitrat ist im Äther schwer löslich und geht in die aus dem Kristallwasser gebildete wäßrige Phase über.

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O + y\text{Äther} \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot y\text{Äther} \cdot z\,H_2O + (6-z)H_2O\,.$$

Die Extraktion kann aber auch mit anderen Lösungsmitteln, wie Isobutylmethylketon, oder in Gegenwart von Komplexbildnern, wie Cupferron, erfolgen. Dabei geht das Uran in die organische Phase, während das Thorium in der wäßrigen Phase verbleibt.

16.1.3. Zubehör

HCl conc.
HNO_3 (3 n)
Uranylnitrat
Uranylnitratlösung (250 g/l)
Äther (wassergesättigt)
Isopropylmethylketon
Cupferronlösung (6%ig)
Ammonkarbonatlösung (gesättigt)
Chloroform
Bromwasser
Scheidetrichter (25 ml)
Fortunapipetten
Bechergläser (25 ml)
Al-Meßschälchen
komplette Meßanordnung mit Glocken- und Flüssigkeitszählrohr und α-Szintillationszähler

16.1.4. Arbeitsanleitung

Ätherextraktion

Das $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ wird in einer Reibschale sehr fein pulverisiert. Man wägt 0,5 g in eine hohe Al-Schale ein und bringt es unter einem β-Zählrohr zur Messung. Dann wird das $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ quantitativ in einen Scheidetrichter gegeben und mit 2 Tropfen destilliertem Wasser und 10 ml wassergesättigtem Äther vorsichtig geschüttelt. Nachdem das Salz gelöst ist, bilden sich zwei

Schichten aus. Während sich das $UO_2(NO_3)_2$ im Äther löst, befindet sich das UX_1 neben etwas Uranylnitrat in der wäßrigen Phase. Man läßt einige Minuten absetzen und saugt dann die Ätherschicht mit einer Fortunapipette sehr sorgfältig ab. Die wäßrige Schicht hat etwa ein Volumen von 0,5 ml. Danach werden nochmals 5 ml Äther in den Scheidetrichter gegeben, und der Vorgang des Ausschüttelns und Abpipettierens wird wiederholt. Die sehr geringe wäßrige Phase wird auf ein Meßschälchen gebracht und eingedampft. Es werden die α- und β-Aktivität des Präparates mit einem α-Szintillationszähler bzw. Glockenzählrohr bestimmt. Im Falle der Weiterverarbeitung nach Versuch 15.1. verdünnt man die wäßrige Phase mit 6 ml 0,1 n HCl und bringt diese Lösung auf die Ionenaustauschersäule.

Extraktion mit Isobutylmethylketon (Hexon)

2 ml der Uranylnitratlösung (0,5 g Uranylnitrat) werden mit 6 ml conc. HCl vermischt und die β-Zählrate in einem Flüssigkeitszählrohr bestimmt. Danach gibt man die Lösung in einen Scheidetrichter und extrahiert dreimal mit ca. 10 ml Isobutylmethylketon. Die wäßrige Phase wird im Flüssigkeitszählrohr gemessen und ein Aliquot davon zur α-Messung eingedampft.

Extraktion mit Chloroform/Cupferron

In einem 100-ml-Becherglas werden 2 ml Uranylnitratlösung mit gesättigter Ammoniumkarbonatlösung versetzt, bis sich der gelbe Niederschlag gelöst hat und ein *p*H von 8—8,5 erreicht ist. Man gibt die Lösung in einen Scheidetrichter und extrahiert mehrmals mit 10 ml $CHCl_3$ und 1—2 ml der Cupferronlösung. (Organische Phase sitzt unten!) Die $CHCl_3$-Phase wird mit 20 ml einer Lösung, die 1 ml Cupferronlösung und viel $(NH_4)_2CO_3$ enthält, gewaschen. Danach wird mit 10 ml 3 n HNO_3 und einigen ml Bromwasser das UX_1 reextrahiert. Nachdem zweimal mit $CHCl_3$ gewaschen wurde, wird die wäßrige Phase wie oben gemessen.

Die auf diese Weise gewonnenen UX_1-Präparate können zur UX_1/UX_2-Trennung (Gruppe 14) verwendet werden.

16.1.5. Beispiel

Aus 0,5 g Uranylnitrat wurde — wie beschrieben — das UX_1 extrahiert, die UX_1-Fraktion eingedampft und gemessen. Tabelle 25 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 25: U/UX_1-Trennung mit verschiedenen Extraktionsmitteln

	Äther-extraktion $\frac{z}{min^{-1}}$	Cupferron-extraktion $\frac{z}{min^{-1}}$	Extraktion mit Methylisobutylketon $\frac{z}{min^{-1}}$
β-Aktivität des Uranylnitrats	11208	10843	11556
β-Aktivität der UX_1-Fraktion	9299	11201	12459
α-Aktivität der UX_1-Fraktion	112	2	49

Wie erklärt sich die Tatsache, daß die UX_1-Fraktion eine höhere Zählrate als die Ausgangssubstanz lieferte?

16.2. UX_1/UX_2-Trennung durch Extraktion

16.2.1. *Aufgabenstellung*

Es ist UX_2 von UX_1 abzutrennen und die Halbwertszeit des UX_1 zu bestimmen. Durch Extrapolation auf den Zeitpunkt $t = 0$ sind der Verteilungskoeffizient und der Extraktionsgrad (in %) zu ermitteln.

16.2.2. *Grundlagen*

Das vom Uran abgetrennte UX_1 geht durch β-Zerfall in UX_2 über und steht mit diesem nach etwa 10 min im radioaktiven Gleichgewicht. (Zerfallsreihe s. Abb. 155, Gruppe 14.)

Zur Abtrennung des UX_2 und zu seinem Nachweis muß ein schnell arbeitendes Verfahren, wie die Extraktion, angewandt werden. 1 g Uranylnitrat entspricht 0,474 g Uran, mit dem im radioaktiven Gleichgewicht $0{,}68 \cdot 10^{-11}$ g UX_1 und $2{,}3 \cdot 10^{-16}$ g UX_2 stehen. Damit läßt sich auch die Leistungsfähigkeit der Methode zur Spurentrennung $< 10^{-15}$ g prüfen. Soll nur die Abfallkurve des UX_2 gemessen werden, so kann man wie im Versuch 16.1. verfahren und den β-Aktivitätsabfall im Methylisobutylketon verfolgen. UX_1 befindet sich in der wäßrigen Phase; die α-Strahlung des Urans wird im Flüssigkeitszählrohr nicht angezeigt.

16.2.3. *Zubehör*

UX_1 in 7 n HCl-Lösung
Methylisobutylketon
Scheidetrichter
Pipetten 0,2 ml; 5 ml
Stoppuhr
Meßanordnung mit 4-ml-Flüssigkeitszählrohr

16.2.4. *Arbeitsanleitung*

0,2 ml der UX_1-Lösung werden im Flüssigkeitszählrohr gemessen. 5 ml dieser Lösung gibt man mit 5 ml Isobutylmethylketon in einen Scheidetrichter und schüttelt 3 min. Danach wird die Zeit gestoppt, und die Phasen werden getrennt. 3 ml der Ketonphase bringt man in ein Flüssigkeitszählrohr und verfolgt den Aktivitätsabfall. Die Meßwerte sind graphisch darzustellen und die Zählrate durch graphische Extrapolation für den Zeitpunkt $t = 0$ zu ermitteln.

16.2.5. *Beispiel*

Zählrate der Ausgangslösung: $z = 14675\ \text{min}^{-1}$.

Abb. 167 zeigt die Abfallkurve des UX_2. Hier beträgt die Zählrate für $t = 0$ $z_{t0} = 8000\ \text{min}^{-1}$, die Gesamtzählrate der UX_2-Fraktion $\frac{5}{3} z_{t0} = 13333\ \text{min}^{-1}$.

Abb. 167 Aktivitätsabfallkurve des UX_2

Anhand der Aktivitätsverteilung zwischen beiden Phasen ergibt sich der Verteilungskoeffizient zu

$$k = \frac{13333\ \text{min}^{-1}}{1342\ \text{min}^{-1}} = 9{,}94.$$

Es wurden demnach $\frac{13333\ \text{min}^{-1}}{14675\ \text{min}^{-1}} \cdot 100 =$ 90,8% extrahiert.
Warum entsprechen die berechneten Werte für Verteilung und Extraktion nicht dem wahren Sachverhalt?

16.3. Trennung von Strontium-90, Yttrium-90 und Cäsium-137

16.3.1. Aufgabenstellung

Ein Spaltproduktgemisch ist durch Solventextraktion mit Hilfe organischer Komplexbildner bei verschiedenen *p*H-Werten zu trennen. Die Trennausbeute ist unter Verwendung von Vergleichsproben zu bestimmen.

16.3.2. Grundlagen

Die Spaltung des Urans durch Neutroneneinfang im Reaktor führt zur Bildung einer Vielzahl von Kernen mit mittlerer Ordnungszahl. Wahrscheinlich treten

aber nur einige von diesen instabilen Kernen unmittelbar als Bruchstücke des gespaltenen Urankernes auf, z. B. gemäß:

$$_{92}U + {}_{0}n \rightarrow {}_{56}Ba + {}_{36}Kr(+3_{0}n) \quad \text{und} \quad {}_{92}U + {}_{0}n \rightarrow {}_{55}Cs + {}_{37}Rb(+3_{0}n).$$

Die Mehrzahl der Spaltprodukte entsteht nachträglich durch sekundäre Umwandlungen aus den primären Spaltstücken, etwa nach:

$$^{140}_{55}Cs \xrightarrow[66\,s]{\beta^-} {}^{140}_{56}Ba \xrightarrow[12,8\,d]{\beta^-} {}^{140}_{57}La \xrightarrow[1,65\,d]{\beta^-} {}^{140}_{58}Ce$$

$$^{94}_{37}Rb \xrightarrow[\text{kurz}]{\beta^-} {}^{94}_{38}Sr \xrightarrow[\text{ca. } 2\,\text{min}]{\beta^-} {}^{94}_{39}Y \xrightarrow[16,5\,\text{min}]{\beta^-} {}^{94}_{40}Zr.$$

Die Kernspaltung erfolgt in der Regel unsymmetrisch (vgl. obige Spaltungsgleichungen), indem jeweils ein Bruchstück mit relativ kleiner und daneben ein solches mit relativ großer Masse gebildet wird. So liegen die Massenzahlen der weitaus meisten Spaltprodukte in der Nähe von 95 und 139. Nur in ganz seltenen Fällen wird ein U-Kern in zwei annähernd gleich große Bruchstücke gespalten.

Die Abtrennung der Spaltprodukte aus dem Reaktorbrennstoff in gewissen Zeitabständen ist unumgänglich, da sie als starke Neutronenabsorber einen Abbruch der gesteuerten Kettenreaktion herbeiführen. Bei Aufarbeitung der Brennstoffelemente kommt vorwiegend die Solventextraktion zur Anwendung. Plutonium- und Uransalze sind aus wäßriger Lösung im Gegensatz zu den meisten Spaltprodukten in manche organische Lösungsmittel extrahierbar. Die in wäßriger Phase verbleibenden Spaltprodukte können anschließend mit Hilfe von Komplexbildnern ebenfalls in organische Flüssigkeiten extrahiert und so weitgehend getrennt werden. Kiba, Ohashi und Maeda geben eine vierstufige Verteilung zur Trennung von ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{144}Ce, ^{147}Pm, ^{90}Y, ^{106}Ru und ^{137}Cs an [13].

I. ^{95}Zr und ^{95}Nb werden aus einer 5 m HCl-Lösung in Chloroform mit Cupferron extrahiert.
II. ^{144}Ce, ^{147}Pm und ^{90}Y werden aus einer acetatgepufferten Lösung vom *p*H-Wert 4—5 in $CHCl_3$ mit Cupferron extrahiert.
III. ^{90}Sr wird aus einer acetatgepufferten Lösung vom *p*H-Wert 8 in Methylisobutylketon mit 2-Thenoyltrifluoraceton extrahiert.
IV. ^{106}Ru wird aus einer 5 m HCl-Lösung mit Tri-n-butylphosphat (TBP) mit Kerosin in Gegenwart von $SnCl_2$ oder aus TBP in Gegenwart von Hydroxylamin extrahiert, während ^{137}Cs in der letzten wäßrigen Lösung zurückbleibt. Die Nuklide können aus den organischen Phasen durch Schütteln mit HNO_3 rückextrahiert werden.

Der durchzuführende Versuch ist ein Teil des angegebenen Trennungsganges. Die Identifizierung der Radionuklide kann auf Grund der unterschiedlichen Strahlenarten und Strahlenenergien durch Absorptionsmessungen erfolgen. Weiterhin können das Yttrium durch seine Abfallkurve, das Strontium durch das wieder anwachsende Yttrium und das Cäsium durch den Abfall des nach Versuch 14.3. abgetrennten ^{137}Ba charakterisiert werden.

Bei der Ausbeutebestimmung der durchzuführenden Trennung unter Verwendung von Vergleichsproben ist zu berücksichtigen, daß infolge der unterschiedlichen β-Energien von ^{90}Sr und ^{90}Y die Zählrate einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Meßprobe zu 53,5% dem Yttrium und zu 46,5% dem

Strontium zuzuordnen ist. Diese Werte lassen sich aus den theoretischen β-Spektren beider Strahler für eine Flächendichte des Zählrohrfensters von 2,8 mg/cm^2 und 1 cm Abstand des Präparates unter der Voraussetzung berechnen, daß alle Teilchen mit einer Energie < 45 keV keinen Zählimpuls mehr auslösen.

16.3.3. Zubehör

Trägerfreie ^{137}Cs-Lösung
trägerfreie $^{90}Sr/^{90}Y$-Lösung
Ammonacetatlösung (0,9 n)
$NH_2OH \cdot HCl$-Lösung (20%ig)
NH_3-Lösung (5,4 n)
wäßrige Cupferronlösung (5%ig, evtl. mit 50 mg p-Phenacetin pro 150 ml Lösung stabilisiert)
Chloroform
Lösung von TTA in Hexon (0,05 n)
2 Scheidetrichter (50 ml)
verschiedene Pipetten
kleine Bechergläser
UR-Strahler
V2A-Schälchen
komplette Meßanordnung mit Glocken- und Flüssigkeitszählrohr

16.3.4. Arbeitsanleitung

2,5 ml einer Radiocäsiumlösung und 2,5 ml einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Lösung von ^{90}Sr und ^{90}Y werden in einem Scheidetrichter zur Einstellung eines *p*H-Wertes von ca. 4,5 mit 12 ml einer 0,9 m Ammonacetatlösung vermischt. Yttrium bildet unter diesen Bedingungen mit Cupferron einen stabilen Komplex und kann als solcher in organische Lösungsmittel extrahiert werden. Ein Zusatz von 0,5 ml einer 20%igen $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung verhindert die Oxydation des Cupferrons während der Verteilung. Nun wird dreimal mit jeweils 3 ml einer 5%igen wäßrigen Cupferronlösung und 5 ml Chloroform extrahiert, wobei die Schütteldauer etwa 5 min betragen soll. Die vereinigten organischen Phasen werden in einem V2A-Schälchen vorsichtig eingedampft, und nach Veraschen des Rückstandes im Muffelofen wird die Probe zur Messung gebracht.

Die wäßrige Phase der ersten Verteilung wird mit 1,5 ml einer 5,4 m NH_3-Lösung auf einen *p*H-Wert > 8 eingestellt und mit 10 ml einer 0,05 m TTA-Lösung in Hexon ausgeschüttelt. Die Extraktion wird anschließend mit 5 ml der gleichen Lösung wiederholt. Während die gesammelten organischen Phasen mit dem entstandenen Sr-TTA-Komplex in einem V2A-Schälchen nach Eindampfen zur Messung gelangt, wird die Zählrate eines Aliquotes des in der wäßrigen Phase zurückbleibenden ^{137}Cs im Becherzählrohr bestimmt.

Für die zur Bestimmung der prozentualen Ausbeute herzustellenden Vergleichsproben nehme man am besten die gleiche Menge an Radionukliden, wie sie zur Durchführung des Versuches eingesetzt wurden.

16.3.5. *Beispiel*

Aus einem Gemisch der Spaltprodukte ^{90}Sr, ^{90}Y und ^{137}Cs wurden ^{90}Y und ^{90}Sr nach vorstehender Arbeitsanleitung abgetrennt.

Vergleichsproben:

2,5 ml $^{90}Sr/^{90}Y$-Lösung $z = 5461\ min^{-1}$,
2,5 ml ^{137}Cs-Lösung $z = 2745\ min^{-1}$ (Becherzählrohr mit Wasser aufgefüllt).

Werte nach der Verteilung:

^{90}Y: $z = 2449\ min^{-1} \triangleq 44{,}9\% \triangleq 84{,}0\%$ der Theorie,
^{90}Sr: $z = 2572\ min^{-1} \triangleq 47{,}1\% \triangleq 101{,}2\%$ der Theorie,
^{137}Cs: $z = 2606\ min^{-1} \triangleq 95{,}0\%$ der Theorie.

Die Abfallkurve des ^{90}Y hatte eine Halbwertszeit von 65 h und zeigte außerdem, daß keine Verunreinigungen in dieser Fraktion vorhanden waren. In der ^{90}Sr-Fraktion kann man das Wiederanwachsen der Tochtersubstanz verfolgen.

16.4. Abtrennung von Jod und Brom aus Spaltprodukten

16.4.1. *Aufgabenstellung*

Es soll das Jod aus einer Lösung von Spaltprodukten durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff abgetrennt werden. Man führe zwei Abtrennungen (trägerfrei und mit 20 mg KJ-Träger) durch.

16.4.2. *Grundlagen*

Neben der Gewinnung des Radiojods aus bestrahltem Tellur oder Spaltprodukten durch Destillation (vgl. 18. Gruppe) werden häufig Extraktionsverfahren zur Abtrennung verwendet [14], [15]. Allgemein extrahiert man das Jod in elementarer Form (J_2) mit Tetrachlorkohlenstoff. Liegt es als J^- in wäßriger Lösung vor, so muß es mit HNO_2 oxydiert werden. Befinden sich noch Bromaktivitäten in der Lösung, so oxydiert man mit $KMnO_4$. Dabei wird das J^- in JO_3^- und das Br^- in freies Brom übergeführt. Das Brom wird abgetrennt und das JO_3^- mit Hydroxylaminchlorhydrat zum J_2 reduziert und extrahiert. Man kann auch so verfahren, daß mit Natriumhypochlorit zum Perjodat (JO_4^-) oxydiert und mit $NH_2OH \cdot HCl$ zum J_2 reduziert wird. Das Radiobrom bleibt bei der folgenden Extraktion als Br^- in der wäßrigen Lösung und kann nach Oxydation mit $KMnO_4$ ebenfalls abgetrennt werden.

Nach Glendenin und Metcalf [16] ist die Oxydation mit NaClO dann notwendig, wenn zur Abtrennung Jodträgersubstanz zugegeben wird. Es hat sich gezeigt, daß keine gleichmäßige Aktivitätsverteilung zwischen Träger und dem Radiojod erfolgt und dadurch Störungen bei der Abtrennung eintreten können [17].

Werden Tracer und Träger zunächst zum JO_4^- oxydiert und dann zum elementaren Zustand reduziert, so erhält man völlige Gleichverteilung der Aktivität. Liegt das Radiobrom in einer höheren Oxydationsstufe vor (z. B. als BrO_3^-), so wird mit H_2S zum Bromid reduziert und dann mit Permanganat oxydiert [18], [19].

16.4.3. Zubehör

Radiojodlösung ($\approx$ 0,2 µCi)
KJ-Trägerlösung (10 mg/ml)
NaClO-Lösung (5%ig)
1 n Hydroxylaminchlorhydratlösung
2 n Na_2CO_3-Lösung
verd. Salpetersäure
$AgNO_3$-Lösung
Tetrachlorkohlenstoff
$NaHSO_3$-Lösung
Filtriereinrichtung
Scheidetrichter
Bechergläser (50 ml)
komplette Meßanordnung

16.4.4. Arbeitsanleitung

Etwa 10 ml der Radiojodlösung und 2 ml Trägerlösung werden in einen 100-ml-Scheidetrichter gegeben. Mit 2 n Na_2CO_3-Lösung macht man die Lösung alkalisch.

Nun wird 1 ml einer 5%igen Natriumhypochloritlösung zugegeben und gut gemischt. Mit konzentrierter HNO_3 säuert man vorsichtig an, gibt 1 ml einer 1 n $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung zu und extrahiert das J_2 dreimal mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff. Aus dem CCl_4 schüttelt man das Jod mit 10 ml natriumbisulfithaltigem Wasser aus, bis beide Phasen farblos sind. Ein großer Natriumbisulfitüberschuß ist zu vermeiden, da sonst die nachfolgende Oxydation gestört wird. Zur wäßrigen Lösung gibt man 1 ml 5 n HNO_3 und wenige Tropfen $NaNO_2$-Lösung (Braunfärbung der Lösung). Nun wird nochmals mit 10 ml CCl_4 ausgeschüttelt und das Jod mit bisulfithaltigem Wasser rückextrahiert. Die wäßrige Phase (bzw. ein Aliquot davon) wird in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen. Soll die Aktivitätsmessung mit festen Präparaten erfolgen, so wird die wäßrige Phase mit 5n HNO_3 angesäuert, zum Sieden erhitzt und das Jod mit 0,1n $AgNO_3$ (tropfenweise zugegeben) in der Siedehitze unter starkem Rühren ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwa 20 ml H_2O und 5 ml Äthanol gewaschen. Man trocknet bei 110 °C und bringt das AgJ zur Messung.

16.4.5. Beispiel

Es wurde eine Reihe Extraktionsversuche nach der oben gegebenen Anleitung durchgeführt. In allen Fällen betrug die wäßrige Phase 15 ml, während mit 10 ml CCl_4 extrahiert wurde. Die Ergebnisse der Flüssigkeitszählrohrmessungen sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

Tabelle 26: Ergebnisse der Jodextraktion mit CCl_4 in Abhängigkeit von der Trägermenge

KJ-Träger (insges.)	Gesamt-J-Aktivität	1. Extraktion		2. Extraktion		3. Extraktion		Ges.-akt. extrahiert
mg	z min^{-1}	z min^{-1}	%	z min^{-1}	%	z min^{-1}	%	%
–	11666	4671	40,0	236	2,0	8	0,1	42,1
5		6682	57,3	284	2,5	22	0,2	60,0
10		9090	77,9	276	2,4	27	0,2	80,5
20		9166	78,6	452	3,9	33	0,3	82,8
30		9658	82,8	372	3,2	37	0,3	86,3

Literatur

[1] Monographie zu Angew. Chem. und Chem.-Ing.-Techn. Nr. 67, E. Hecker: Verteilungsverfahren im Laboratorium. Weinheim 1955.
[2] Traybal, R. E.: Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **53** (1962) 161–165.
[3] Morrison, G. H., and H. Freiser: Analytic. Chem. **34** (1962) 5; 64R–81R.
[4] Craig, L. C.: J. biol. Chemistry **155** (1944) 519.
[5] Frenc, M.: Angew. Chem. **38** (1925) 323.
[6] Dechema-Monographie **48**, Berlin 1932.
[7] Morrison, G. H., und H. Freiser: Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York 1957.
[8] Bonissieres, G., and C. Ferradini, Analytica chim. Acta **4** (1950) 610.
[9] Reid, J. C., and M. Calvin: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 2948.
[10] Hagemann, F. J.: J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 768.
[11] Cornick, R. E., and W. H. McVey: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 3182.
[12] Werner, L.: A. E. C. D. 2729.
[13] Toshiyasu Kiba, Shigeru Ohashi and Toyoo Maeda: Bull. chem. Soc. Japan **33** (1960) 818–821 (engl.).
[14] Cook, G. B., J. Eakins and N. Veall: Int. J. appl. Radiat. Isotopes **1** (1956) 85.
[15] Katcoff, S., C. R. Dillard, H. Fimton, B. Finkle, J. A. Seller and N. Sugarman: Radiochemical Studies: The Fission-Products, Book 3, paper 280, S. 1635. New York 1951.
[16] Glendenin, L. E., and R. P. Metcalf: Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3, paper 278, S. 1625. New York 1951.
[17] Glendenin, L. E., R. P. Metcalf, T. B. Novey and C. D. Coryel: Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3, paper 279, S. 1629. New York 1951.
[18] Glendenin, L. E., R. R. Edwards and H. Gest: Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3, paper 232. New York 1951.
[19] Brady, E. L., and G. W. Campbell: Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3, paper 231, S. 1449. New York 1951.

17. GRUPPE
RADIOCHROMATOGRAPHIE

Einführung [1]—[5]

Unter Chromatographie versteht man solche Trennverfahren, bei denen die zu trennende Substanz ganz oder anteilig eine bewegte gasförmige oder flüssige Phase bildet, die im ständigen Austausch mit einer stationären oder relativ zu ihr bewegten festen oder flüssigen Phase steht, und die Substanzen infolge unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeiten getrennt werden.

Von den Separationsverfahren sollen hier die Adsorptions-, die Verteilungs- und die Ionenaustauschchromatographie genannt werden. Bei der Adsorptionschromatographie stellt sich ein Adsorptionsgleichgewicht ein, das sich durch eine Adsorptionsisotherme beschreiben läßt. Als Verteilungschromatographie bezeichnet man solche Vorgänge, bei denen sich Stoffe zwischen einer stationären flüssigen Phase (meist Wasser) — die an inertem Trägermaterial fixiert ist — und einer mobilen (organischen) Phase gemäß dem Nernstschen Verteilungssatz verteilen (vgl. 16. Gruppe). Eine einheitliche Theorie der Chromatographie gibt es noch nicht. In der Praxis überlagern sich Adsorptions-, Verteilungs- und Ionenaustauschchromatographie, wobei — je nach Arbeitsbedingungen — der eine oder andere Typ vorherrscht. Diese Verfahren haben besonders als Säulen-, Papier- und Dünnschichtchromatographie Anwendung gefunden. (Wir wollen hier auch die Papier-, Dünnschicht- und Säulenelektrophorese, die gewisse Parallelen zur Chromatographie zeigen, betrachten.)

Die Papierchromatographie kann in der Mehrzahl der Fälle als reine Verteilungschromatographie aufgefaßt werden; Berechnungen sind nach den dort geltenden Gesetzmäßigkeiten durchzuführen.

Als eine der wichtigsten Größen wird der R_f-Wert (Retentionsfaktor) verwendet. Er stellt ein Maß für die relative Wanderungsgeschwindigkeit einer bestimmten Verbindung (unter gleichen Arbeitsbedingungen) dar und ist folgendermaßen definiert:

$$R_f = \frac{\text{Weg: Startpunkt} \rightarrow \text{Fleckenmittelpunkt}}{\text{Weg: Startpunkt} \rightarrow \text{Lösungsmittelfront}}$$

Der R_f-Wert hängt natürlich von den effektiven Mengenverhältnissen der Phasen und vom Verteilungskoeffizienten α ab.

Mathematisch lassen sich folgende Beziehungen ableiten:

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha A_s/A_L},$$

wobei A_s die Querschnittsfläche der wäßrigen Phase und A_L die Querschnittsfläche der Elutionsphase bedeutet.

Je größer α ist, um so kleiner ist der R_f-Wert. Sind die Größen R_f, A_s, A_L bekannt, läßt sich der Verteilungskoeffizient α in folgender Weise berechnen:

$$\alpha = \frac{A_L}{A_s}\left(\frac{1}{R_f} - 1\right).$$

Der R_f-Wert ist keine konstante Größe und kann Schwankungen unterliegen. Deshalb läßt man häufig eine Bezugssubstanz im Chromatogramm mitlaufen, die man gleich 1 setzt, und bezieht die anderen R_f-Werte darauf. Nun wird ein Relativwert R_x

$$R_x = \frac{\text{Weg: Startpunkt} \rightarrow \text{Substanz}}{\text{Weg: Startpunkt} \rightarrow \text{Vergleichssubstanz}}$$

definiert.

Bei der Verteilungschromatographie spielen häufig (besonders bei stark polaren Substanzen) Adsorptions- und Ionenaustauschvorgänge eine Rolle. Diese Erscheinungen muß man besonders bei Untersuchungen mit trägerfreien Radionukliden beachten, weil dadurch Aktivitätsverluste, z. B. durch Spurenadsorption, eintreten können. Durch Verwendung von Radionukliden in der Papier- und Dünnschichtchromatographie konnte die Leistungsfähigkeit dieser Methoden in verschiedener Hinsicht gesteigert werden. Besonders in bezug auf die quantitativen Methoden bringen die radiometrischen Auswertungen infolge der hohen Empfindlichkeit eine Reihe von Vorteilen mit sich. Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, die Substanzflecken sichtbar zu machen. Das geschieht in den meisten Fällen durch Farbreaktionen. Die Trennung und quantitative Bestimmung vieler Stoffe scheitert jedoch am Fehlen geeigneter Farbreaktionen. Bei radiometrischen Bestimmungen sind Farbreaktionen nicht notwendig. In bestimmten Fällen können inaktive Stoffe durch radioaktive Reagenzien in markierte Derivate übergeführt und auf diese Weise durch Strahlenmessung (Autoradiographie) lokalisiert und identifiziert werden. Haben die — z. B. papierchromatographisch getrennten — inaktiven Substanzen (Elemente) große Einfangquerschnitte für thermische Neutronen, dann lassen sich die Chromatogramme durch Neutronenbestrahlung im Reaktor entwickeln und radiometrisch auswerten. Auch trägerfreie Radionuklide lassen sich relativ einfach chromatographisch trennen, so daß diese Verfahren zur präparativen Gewinnung von trägerfreien Radionukliden geeignet sind.

Zur papierchromatographischen Trennung werden 60—80 µg je Komponente eingesetzt. In trägerfreier Form wiegen z. B. 1 mCi $H_2{}^{35}SO_4$ $6{,}8 \cdot 10^{-8}$ g und 1 mCi $H_3{}^{32}PO_4$ $1 \cdot 10^{-8}$ g, d. h., vom Standpunkt der Stoffmenge könnten 2 Ci Phosphorsäure und 2 Ci Schwefelsäure, deren Gewicht 150 µg beträgt, papierchromatographisch in einem Lauf getrennt werden. Wenn auch die Verhältnisse nicht überall so günstig wie im genannten Falle liegen, so zeigt sich doch, daß auf diese Weise beträchtliche Aktivitäten getrennt bzw. gereinigt werden können. Die einzelnen Substanzflecken können vom Papierstreifen abgeschnitten und die Radioelemente (Verbindungen) durch Extraktion oder Veraschung des Papiers in trägerfreier Form gewonnen werden.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei der Dünnschichtchromatographie. Dort kann man unter Verwendung spezieller Techniken Substanzen in Grammengen trennen.

Arbeitsmethodik: Die dünnschicht- bzw. papierchromatographischen Arbeiten müssen in geschlossenen Gefäßen bei konstanter Temperatur und Lösungsmitteldampfkonzentration durchgeführt werden. Je nach der Arbeitsweise unterscheidet man

a) aufsteigende Chromatographie (Abb. 168),

b) absteigende Methode und

c) Rundfilterchromatographie.

In der Praxis hat sich besonders die Methode *a)* bewährt. Zur Verkleinerung des Kammervolumens hat man für dünnschichtchromatographische Trennungen Flach- oder *S*-Kammern entwickelt (Abb. 168).

Abb. 168
A Papierchromatographie nach der aufsteigenden Methode
a) Schale mit Lösungsmittel, *b)* Startpunkt, *c)* Papier, *d)* Haltestab, *e)* Glasgefäß, *f)* Deckel
B *S*-Kammer für Dünnschichtchromatographie
a) Abdeckplatte, *b)* Glasplatte mit Dünnschicht, *c)* Gefäß mit Laufmittel

Die Substanzen werden etwa 1,5 bis 3 cm vom unteren Rand (bei Rundfilterchromatographie am Mittelpunkt) aufgetragen. Die Substanzflecken darf man nicht in das Lösungsmittel tauchen!

Bei der Verwendung von Papierstreifen (auf- und absteigende Methode) ist die Laufrichtung zu beachten. Die meisten Papiere haben einen Pfeil oder sind in der Strömungsrichtung 2 cm länger. Können diese Merkmale nicht gefunden werden, so bringt man einen Tropfen Wasser auf das Papier. Die Längsachse des sich bildenden elliptischen Fleckes ist dann die Laufrichtung. Die Konzentration der Substanzlösung soll etwa 1%ig (bezogen auf jede Komponente) sein. Das sind je µl 10 µg jeder Komponente. Zum Auftragen der Substanzen eignen sich Pipetten mit 1/1000 ml Einteilung (Blutpipetten). Es ist darauf zu achten, daß die Substanzflecken nicht zu groß werden. 1 µl ergibt einen Fleck von etwa 6 mm Durchmesser. Sind verdünntere Lösungen aufzutragen, so kann man die Konzentrierung auf dem Papier (Platte) vornehmen, indem portionsweise etwa 1—2 µl auf den Startpunkt gebracht werden. Wenn das Lösungsmittel verdampft ist, folgt eine weitere Portion usw.

17.1. Papierchromatographische Cäsium-Rubidium-Trennung

17.1.1. Aufgabenstellung

Trennung eines $^{137}Cs/^{86}Rb$-Gemisches mit Phenol und HCl in trägerfreier Form.

Die radiochemische Reinheit eines ^{137}Cs- und eines ^{86}Rb-Präparates ist papierchromatographisch zu prüfen.

Bestimmung der R_f-Werte.

17.1.2. Grundlagen

Nach Lederer [6] kann man die anorganischen papierchromatographischen Methoden in 3 Gruppen einteilen:

a) Trennungen mit Lösungsmitteln, die starke Säuren enthalten,

b) Trennungen mit Lösungsmitteln, die Komplexbildner, Basen oder schwache Säuren enthalten,

c) Trennungen unter den Bedingungen des sogenannten „Nonequilibrium".

Für die Trennung von trägerfreien Radionukliden hat besonders die Gruppe *a)* — Trennung mit Lösungsmitteln, die starke Säuren enthalten — Bedeutung. Unter diesen Bedingungen verhalten sich auch unwägbare Stoffmengen genauso, als ob sie in wägbarer Form vorlägen, d. h., die R_f-Werte bleiben konstant. In Gegenwart von starken Säuren werden Nebeneffekte, wie die Ionenaustauscheigenschaften des Papiers, praktisch restlos unterdrückt. Dadurch ist man in der Lage, auch geringste Aktivitäten trägerfreier Radionuklide papierchromatographisch zu trennen.

Die Verwendung von radioaktiven Leitisotopen zu den verschiedensten chemischen Umsetzungen setzt eine hohe radioaktive und radiochemische Reinheit der eingesetzten Radionuklide voraus, d. h., sie müssen frei von jeglicher Fremdaktivität sein. Wenn auch die radioaktiven Verunreinigungen meist sehr gering sind, so können sie sich doch bei bestimmten chemischen Umsetzungen anreichern und dadurch beträchtliche Fehler verursachen. Eine große Zahl der heute käuflich erhältlichen Radionuklide enthält bestimmte Anteile an radioaktiven Verunreinigungen. Das hängt, wenn es sich um Spaltprodukte handelt, von der Trennmethode und dem chemischen Verhalten des Nuklids ab. Die durch Teilchenbeschuß aus inaktiven Stoffen hergestellten radioaktiven Kernarten können ebenfalls radioaktive Verunreinigungen aufweisen. Dies kann zunächst seine Ursachen darin haben, daß das eingesetzte Targetmaterial nicht rein ist. So hat man aus einem durch Neutronen aktivierten chemisch „reinen" Rubidiumchloridpräparat neben dem ^{86}Rb noch eine beträchtliche ^{137}Cs-Aktivität papierchromatographisch nachweisen können, d. h., das zur Bestrahlung gelangte Rubidiumchlorid enthielt noch etwas Cäsium. Andererseits können durch Nebenreaktionen bei der Herstellung der radioaktiven Atomarten trotz reinster Targetmaterialien andere aktive Verunreinigungen entstehen. Bei der Herstellung von

trägerfreiem ^{131}Cs aus $BaCl_2$ durch Neutronenbeschuß entstehen u. a. die Radionuklide ^{131}Ba, ^{32}P, ^{35}S. Sie bilden sich auf folgende Weise:

$$^{130}Ba(n, \gamma)^{131}Ba \rightarrow {}^{131}Cs;$$

$$^{35}Cl(n, p)^{35}S;$$

$$^{35}Cl(n, \alpha)^{32}P.$$

Mit Hilfe der Radiopapierchromatographie gelingt es in vielen Fällen auf einfachem Wege, die Präparate auf radioaktive Reinheit zu prüfen und die Verunreinigungen gegebenenfalls abzutrennen.

17.1.3. Zubehör

^{137}Cs-Lösung (50 μCi/ml) trägerfrei
^{86}Rb-Lösung (50 μCi/ml) trägerfrei
$^{137}Cs/^{86}Rb$-Gemisch (~ 100 μCi/ml) trägerfrei
Phenol
2 n HCl
Mikropipette
Schleicher-Schüll-Papier 2043 b
Chromatographierzylinder mit Zubehör
Fön
komplette Meßanordnung

17.1.4. Arbeitsanleitung

Zunächst schüttelt man 100 g kristallines Phenol mit 100 ml 2 n HCl, bis alles Phenol gelöst ist. Die organische Phase wird abgetrennt und in das Chromatographiergefäß (Schale) gebracht.

Man schneide einen 9 cm breiten und mindestens 40 cm langen Papierstreifen (Schleicher-Schüll 2043 b) unter Beachtung der Laufrichtung aus und teile ihn durch Bleistiftstriche in 3 cm breite Streifen. Etwa 3 cm vom unteren Rand ziehe man einen Querstrich (Startpunkt), auf den die zu trennenden Substanzen mit einer Mikropipette aufgetragen werden.

Zweckmäßigerweise werden die auf Reinheit zu prüfenden ^{86}Rb- und ^{137}Cs-Verbindungen auf die beiden äußeren und das $^{86}Rb/^{137}Cs$-Gemisch auf den mittleren Streifen aufgetragen. Nun taucht man den Papierstreifen in das Phenol-HCl-Gemisch und läßt über Nacht nach der aufsteigenden Methode laufen. Am nächsten Morgen markiert man die Lösungsmittelfront und trocknet mit einem Fön. Nun werden die Streifen getrennt und einzeln radiometrisch ausgewertet. Bei automatischen Auswertegeräten wählt man 2 mm Spaltbreite und einen schrittweisen Vorschub von 2 mm. Steht kein automatisches Gerät zur Verfügung, so werden die einzelnen Papierstreifen auf eine mit Millimetereinteilung versehene Schiene gebracht und in entsprechender Weise durch mechanisches Vorschieben ausgewertet. Die Zählraten sind in Abhängigkeit vom Weg graphisch darzustellen und die R_f-Werte für Cs und Rb zu berechnen.

Anmerkung: Wenn Barium-, Sulfat- und Phosphat-Aktivitäten zugegen sind, bleiben Ba^{2+} und SO_4^{2-} am Startpunkt sitzen. Das PO_4^{3-} wandert mit dem Cs^+ und muß unter Umständen nach der Extraktion mit HCl auf einem anderen Streifen mit Butanol/1 n HCl vom Cs^+ getrennt werden (Cs: $R_f = 0{,}1$; PO_4^{3-}: $R_f = 0{,}7$). Der qualitative Nachweis der Phosphorsäure im Cs-Fleck kann durch Absorptionsmessungen anhand der β^--Teilchenenergie (^{32}P: 1,71 MeV, ^{137}Cs: 0,6 MeV) oder durch Anfärben der Cs-Flecken mit verdünnter Ammonmolybdatlösung (Gelbfärbung) erfolgen.

17.1.5. Beispiel

Verwendet wurde ein trägerarmes Rubidium-86-chlorid-Präparat, das 12 μg RbCl/μl (Aktivität ca. 0,05 μCi/μl) enthielt. Die $^{137}CsCl$-Lösung enthielt 4 μg Substanz/μl (Aktivität 1 μCi/μl). Aufgetragen wurden je 2 μl der beiden Lösungen. Nach der oben gegebenen Arbeitsvorschrift wurden die in Abb. 169 und Abb. 170 gezeigten Meßwerte ermittelt. Laufzeit der Chromatogramme: 16 Stunden. Die Lösungsmittelfront war 22 cm gelaufen.

Abb. 169 Reinheitsprüfung von ^{86}Rb und ^{137}Cs
× = Kurve des ^{137}Cs-Präparates, o = Kurve des ^{86}Rb-Präparates

Man erkennt, daß das Rubidiumpräparat eine Fremdaktivität enthält (^{35}S). Das Cäsium-137 war offensichtlich frei von radioaktiven Verunreinigungen.

Als R_f-Werte ergaben sich

$$\text{für } ^{86}\text{Rb}: \quad R_f = \frac{5}{22} = 0{,}23;$$

$$\text{für } ^{137}\text{Cs}: \quad R_f = \frac{11{,}5}{22} = 0{,}52.$$

Abb. 170 Papierchromatographische $^{86}Rb/^{137}Cs$-Trennung

17.2. Herstellung von trägerfreiem Yttrium-90 durch Papierchromatographie

17.2.1. Aufgabenstellung

Trennung des ^{90}Y von seiner Muttersubstanz ^{90}Sr auf FN 1 oder Schleicher-Schüll-Papier 2043 b nach der aufsteigenden Methode mit einem Alkohol-Ammonrhodanid-Gemisch. Radiometrische Auswertung der Chromatogramme.

Bestimmung der R_f-Werte für beide Substanzen.

Verfolge den Aktivitätsabfall des ^{90}Y sowie den Aktivitätsanstieg des ^{90}Sr über mehrere Tage.

Extraktion des ^{90}Y vom Papier und Ausbeutebestimmung.

17.2.2. Grundlagen

Yttrium-90 kann aus inaktivem Y durch (n, γ)-Reaktion im Reaktor, aus Zr durch (n, p)-Reaktion oder als Zerfallsprodukt aus ^{90}Sr-Präparaten gewonnen werden. In der Mehrzahl der Fälle gewinnt man es durch Abtrennung vom ^{90}Sr. Das Strontium-90 wird aus den Uranspaltprodukten gewonnen und steht etwa 20 Tage nach der Abtrennung mit dem ^{90}Y im radioaktiven Gleichgewicht.

$$^{90}\mathrm{Sr} \xrightarrow[27{,}7\,\mathrm{a}]{\beta^-(0{,}6\,\mathrm{MeV})} {}^{90}\mathrm{Y} \xrightarrow[64\,\mathrm{h}]{\beta^-(2{,}3\,\mathrm{MeV})} \mathrm{Zr}\ (\mathrm{stabil}).$$

Man ist daher in der Lage, aus einem einzigen Sr-Präparat alle paar Tage die nachgebildete ^{90}Y-Aktivität abzutrennen. Infolge der kurzen Halbwertszeit (64 h) des ^{90}Y kommen nur solche Methoden zur Trennung in Frage, die einen geringen Zeitaufwand erfordern. Neben der Verwendung von Ionenaustauschern (vgl. Gruppe 15.) bietet sich besonders die Papierchromatographie als einfache und schnelle Trennmöglichkeit an [7]—[9]. Die getrennten Aktivitäten lassen sich anhand der Strahlenenergie (^{90}Y 2,3 MeV) (^{90}Sr 0,6 MeV) identifizieren. Die Sr/Y-Trennung erfolgt mit einem Lösungsmittel, das einen Komplexbildner enthält (vgl. Versuch 17.1.2.). Unter den gegebenen Versuchsbedingungen bildet das Yttrium im Gegensatz zum Strontium mit Rhodanidionen stabile Komplexverbindungen. Das Yttrium-90 bleibt im Versuch am Startpunkt adsorbiert, wenn die aufgetragene Stoffmenge nicht mehr als 7 µg beträgt, d. h., die in vielen Fällen geradezu lästigen Adsorptionserscheinungen werden hier zur papierchromatographischen Trennung (trägerfrei) ausgenutzt. Die Fleckengröße und -lage hängt von der ^{90}Y-Menge ab. Strontium zeigt dagegen immer einen konstanten R_f-Wert. Versetzt man das Lösungsmittel (Äthanol-NH_4SCN-Wasser) mit 1 n HCl, so zeigt Y einen ebenfalls konstanten R_f-Wert von 0,76. Dies ist gleichzeitig eine experimentelle Bestätigung dafür, daß in Gegenwart von starken Säuren die Adsorption am Papier unterdrückt wird.

17.2.3. Zubehör

^{90}Sr/^{90}Y-Lösung (im r. a. Gleichgewicht) ca. 100 µCi/ml
10%ige wäßrige NH_4SCN-Lösung
Äthanol
Schleicher-Schüll-Papier 2043 b oder FN 1 bis 4 vom VEB Niederschlag
Mikropipette (5 µl)
Chromatographiergefäß
Glasschale
Fön
Al-Absorberfolie, ca. 1,2 mm, ca. 300 mg/cm^2
komplette Meßanordnung

17.2.4. Arbeitsanleitung

Die papierchromatographische $^{90}Sr/^{90}Y$-Trennung erfolgt nach der aufsteigenden Methode. Auf einem etwa 40 cm langen und 6 cm breiten Papierstreifen trägt man in bekannter Weise ca. 0,2 µCi (2 µl) einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen trägerfreien $^{90}Sr/^{90}Y$-Lösung an 2 Punkten auf. Als Lösungsmittel wird eine Mischung von Äthanol mit einer 10%igen wäßrigen Ammonrhodanidlösung im Verhältnis 5:3 verwendet. Die Laufzeit soll mindestens 40 min, jedoch nicht mehr als 3 Stunden betragen. Man markiert die Lösungsmittelfront, trocknet, trennt die beiden Streifen und wertet die Chromatogramme radiometrisch aus (vgl. Versuch 17.1.). Nachdem die Zählraten ermittelt und die R_f-Werte berechnet sind, werden die Flecken höchster Aktivität ($3 \cdot 3$ cm^2) des ersten Chromatogramms ausgeschnitten. Man verfolgt den Abfall des ^{90}Y sowie den Aktivitätsanstieg des ^{90}Sr-Streifens etwa 14 Tage lang. Die Meßwerte sind graphisch darzustellen.

Extraktion der ^{90}Y-Aktivität:

Der Papierstreifen mit der Yttriumaktivität des zweiten Chromatogramms wird in ein großes Reagenzglas gebracht und mit 10 ml einer 3 n HCl behandelt (10 min). Die Salzsäure wird mittels eines Glasfilterstäbchens und einer einfachen

Abb. 171
Apparatur zur Extraktion der Substanzen vom Filterpapier

Apparatur, Abb. 171, abgesaugt. Man spült mit etwa 2—3 ml 3 n HCl nach und dampft die Lösung zur Trockne ein. Anhand der am Filter und der eingedampften Lösung gemessenen Zählraten ist die Ausbeute der Extraktion zu ermitteln.

17.2.5. Beispiel

Auf FN 1-Papier wurden ca. 0,2 µCi eines $^{90}Sr/^{90}Y$-Präparates aufgetragen. Die Ergebnisse — nach einer Laufzeit von 3 Stunden — zeigt Abb. 172. Es ergaben sich folgende Retentionsfaktoren:

für ^{90}Y: $R_f = 0{,}00$;
für ^{90}Sr: $R_f = 0{,}64$.

Abb. 172 Papierchromatographische $^{90}Sr/^{90}Y$-Trennung nach der aufsteigenden Methode

Ergebnisse der Extraktion:

$z_{Papier} = 48\ min^{-1}$; $z_{Eluat} = 14728\ min^{-1}$; Ausbeute 99,7%.

Die aus der Abfallkurve des ^{90}Y graphisch ermittelte Halbwertszeit betrug $t_{1/2} = 64$ h.

17.3. Papierelektrophoretische Trennung von radioaktiv markierten Säuren

17.3.1. Aufgabenstellung

Trennung eines Sulfat-Orthophosphat-Gemisches mit verdünnter HCl (0,5 n) nach dem Prinzip der Papierelektrophorese. Radiometrische Auswertung der Trennung. Die Substanzflecken sind durch Farbreaktionen sichtbar zu machen.

17.3.2. Grundlagen

Bringt man eine Elektrolytlösung in ein elektrisches Feld, so wandern die Ionen entsprechend ihrer Ladung in Richtung der Anode bzw. Katode und können im Falle der Elektrolyse dort abgeschieden werden. Führt man die Trennung ohne Abscheidung an einer Elektrode durch, so nennt man den Vorgang Ionophorese oder Elektrophorese. Solche elektrophoretischen Untersuchungen werden sehr oft zum Studium elektrokinetischer Vorgänge, wie der Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit und der Ionenbeweglichkeit, angewandt. Bei einem

Spannungsgefälle von 1 V/cm beträgt die Wanderungsgeschwindigkeit geladener Teilchen etwa 10^{-4} cm/s. Die Geschwindigkeit wird natürlich von der Ladung, Größe und Gestalt der Teilchen beeinflußt. 1948 konnten WIELAND [10], [11] u.a. zeigen, daß sich die Elektrophorese auch auf Filterpapier durchführen läßt. Dadurch können viele Schwierigkeiten, die sich bei der allgemeinen Elektrophorese in der Praxis zeigen, umgangen werden. Die Papierelektrophorese kann in den meisten Fällen mit sehr geringen Hilfsmitteln durchgeführt werden und hat sich in den letzten Jahren zu einer eleganten Methode zur Trennung von Radionukliden entwickelt. Die gelungene Trennung der Seltenen Erden [12] und die Abtrennung des Radiums vom Ba-Träger [13] auf papierelektrophoretischem Wege können als Maß für die Leistungsfähigkeit der Methode angesehen werden.

Wird anstelle des Papierstreifens eine mit Pufferlösung getränkte Dünnschicht verwendet, so spricht man von Dünnschichtelektrophorese.

Sind größere Stoffmengen zu trennen, so wird die Elektrophorese kontinuierlich durchgeführt. Dazu läßt man z. B. das zu trennende Gemisch langsam auf einem breiten Papierstreifen herabfließen. Quer zur Strömungsrichtung wird ein elektrisches Feld angelegt. Entsprechend der Wanderungsrichtung und -geschwindigkeit der geladenen Teilchen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der Strömungsgeschwindigkeit erreichen die Teilchen an verschiedenen Stellen den unteren Papierrand und können so getrennt werden (Abb. 173). Die papierelektrophoretische Trennung eines Phosphat-Sulfat-Gemisches in verdünnter HCl beruht auf dem unterschiedlichen Dissoziationsgrad beider Säuren. Die Orthophosphorsäure ist kaum dissoziiert und bleibt demzufolge nahe dem Startpunkt sitzen. Die Schwefelsäure wandert dagegen relativ schnell in Richtung der Anode [14].

Abb. 173
Prinzip der kontinuierlichen Papierelektrophorese
A = Gefäß mit zu trennendem Substanzgemisch,
B = Vorratsgefäß für Elektrolytlösung, C = Papier,
D = Elektroden,
E = Sammelgefäße,
F = Papierzunge

17.3.3. *Zubehör*

Trägerfreie $H_2^{35}SO_4$-$H_3^{32}PO_4$-Lösung (500 μCi/ml)
n/2 HCl
Ammonmolybdat-Lösung
1 n $BaCl_2$-Lösung
n/2 $KMnO_4$-Lösung
1 n Oxalsäure-Lösung
Schleicher-Schüll-Papier 2043 b
komplette Elektrophoreseapparatur (2 Kohleelektroden, 2 Glasscheiben, 2 Bechergläser)
komplette Meßanordnung

17.3.4. *Arbeitsanleitung*

Aufbau der Elektrophoreseapparatur: Wenn keine Papierelektrophoreseapparatur vorhanden ist, kann man sich in sehr einfacher Weise eine Behelfsapparatur im Labor zusammenbauen. Benötigt werden 2 100-ml-Bechergläser, 2 Glasscheiben (6×20 cm), 2 Kohleelektroden, 4 Wäscheklammern, ein Papierstreifen, eine Gleichstromquelle. Der Aufbau ist aus Abb. 174 ersichtlich. Es muß darauf

Abb. 174
Einfache Papierelektrophoreseapparatur

geachtet werden, daß auf dem Papierstreifen keine Verdunstungsverluste (durch die Joulesche Wärme hervorgerufen), die Störungen verursachen können, eintreten. Gegebenenfalls setzt man die gesamte Apparatur in ein allseitig geschlossenes, mit Wasserdampf gesättigtes Gefäß!

Versuch: Man schneidet einen etwa 3 cm breiten und 35 cm langen Papierstreifen, taucht ihn in 0,5 n HCl und legt ihn zur Entfernung der überschüssigen Säure kurz zwischen Filterpapier. Nun werden genau in der Mitte des Papierstreifens 2 mm^3 der Sulfat-Phosphat-Lösung aufgetragen (markiert), und der Streifen wird zwischen 2 Glasscheiben (6×20 cm), die durch Klammern fest aufeinandergedrückt werden, gebracht. Die beiden überstehenden Papierstreifen taucht man in die etwa 50 ml 0,5 n HCl und je 1 Kohleelektrode enthaltenden Bechergläser (Abb. 174). Nun läßt man einen Gleichstrom von etwa 30 mA bei einer Spannung von 150—180 V fließen. Nach etwa 2 Stunden unterbricht man den Stromfluß, trocknet den Papierstreifen und wertet ihn radiometrisch aus.

Sollen die Substanzflecken sichtbar gemacht werden, besprüht man die Phosphatzone mit verdünnter (1 n) Ammonmolybdatlösung. Es bildet sich Phosphormolybdänsäure, die an der Gelbfärbung zu erkennen ist. Die Sulfatflecken lassen

sich in der folgenden Weise anfärben. Zunächst besprüht man den Bereich, in dem die Sulfationen zu erwarten sind, mit 0,5 n $KMnO_4$-Lösung. Nachdem der Papierstreifen getrocknet ist, wird nochmals mit 1 n $BaCl_2$-Lösung besprüht. Das überschüssige Permanganat reduziert man durch 5%ige Oxalsäurelösung. Dabei werden die vom $BaSO_4$ eingeschlossenen Permanganationen nicht reduziert und zeigen die Lage des Sulfatfleckens an.

17.3.5. Beispiel

Bei der Neutronenbestrahlung von Chlor laufen u. a. folgende Reaktionen ab:

$$^{35}Cl(n, \alpha) \rightarrow {}^{32}P(t_{1/2} = 14{,}3\ d);$$

$$^{35}Cl(n, p) \rightarrow {}^{35}S(t_{1/2} = 87\ \ d).$$

Zum Versuch wurde ein bestrahltes NaCl-Präparat, dessen ^{24}Na-Aktivität abgeklungen war, verwendet. Abb. 175 zeigt die Ergebnisse.

Abb. 175 Papierelektrophoretisch getrennte Phosphor- und Schwefelsäure Laufzeit 2 Stunden bei 150 V Spannung

Anmerkung: Unter den gleichen Bedingungen lassen sich selenige und tellurige Säure bzw. ihre Natriumsalze voneinander trennen. Während die selenige Säure am Startpunkt bleibt, wandert die tellurige Säure kationisch innerhalb von 2 Stunden 30—32 mm.

17.4. Dünnschichtchromatographische Trennung von Radionukliden

17.4.1. Aufgabenstellung

Ein Gemisch von Radionukliden der Ammonsulfidgruppe (^{59}Fe, ^{54}Mn, ^{60}Co und ^{63}Ni) sind dünnschichtchromatographisch zu trennen und durch Farbreaktion sichtbar zu machen. Der Aktivitätsnachweis erfolgt durch Autoradiographie.

17.4.2. Grundlagen [3]—[5]

Die Dünnschichtchromatographie ist seit den Arbeiten von STAHL eine allgemein anzuwendende Analysenmethode geworden. In vielen Fällen ist sie durch ausgezeichnete Trennschärfe, hohe Empfindlichkeit, große Schnelligkeit und breitere Anwendbarkeit der stationären Phasen und Indikatoren der Papierchromatographie überlegen. Die Arbeitstechniken entsprechen grundsätzlich denen der Papierchromatographie, wobei anstelle des Papiers Glasplatten, auf denen ca. 250 µm dicke Schichten geeigneter Adsorbentien aufgebracht sind, verwandt werden. Als Adsorbentien dienen hauptsächlich Kieselgel, Aluminiumoxid, Magnesiumsilikate, Cellulose, Thermoplaste und Dextran-Gel, denen zur besseren Haftfestigkeit Bindemittel wie Gips, Stärke, Dextrin usw. zugesetzt werden. Über die Herstellung der Trennschichten orientiere man sich in der einschlägigen Literatur [4], [5]. Die Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen befindet sich gegenwärtig noch in der Entwicklung. Durch die besonderen Eigenschaften (Trennschärfe, Schnelligkeit, Empfindlichkeit) ist diese Methode zu einem nützlichen Hilfsmittel für den Radiochemiker geworden. Die theoretischen Grundlagen der anorganischen Dünnschichtchromatographie sind noch sehr wenig entwickelt. Man kann aber so viel sagen, daß die Ionenaustauscheigenschaften des Schichtmaterials (z. B. Kieselgel) und die Komplexbildung bzw. Komplexstabilität — im Versuch die Chlorokomplexe — der Kationen in Verbindung mit dem Fließmittel die für die Trennung bestimmenden Faktoren sind [4], [15].

17.4.3. Zubehör

Cellulosepulver 142 d. g. (SCHLEICHER und SCHÜLL)
Glasplatten 20×20 cm²
S-Kammern
Laufmittelgemisch (30 ml Aceton, 12 ml Methyläthylketon, 10 ml 4 n HCl)
0,1%ige äthanolische 8-Oxychinolinlösung
Radionuklidgemisch $<$ 1 mg/ml
Lösungen der reinen Nuklide des Gemisches
Polyäthylenkapillaren
UV-Lampe

17.4.4. Arbeitsanleitung

Zunächst wird das Cellulosepulver ohne Bindemittel in bekannter Weise mit einem Auftragegerät nach STAHL in einer Schichtdicke von ca. 500 µm auf die Platte gebracht und diese ca. 40 min bei 80 °C getrocknet. Etwa 1,5 cm vom unteren Rand der Platte werden das Gemisch sowie die einzelnen reinen Radionuklide nebeneinander in ca. 2 cm Abstand aufgetragen. Die Radionuklide müssen als Chloride vorliegen; die Sulfate lassen sich nicht so exakt trennen! Die Dünnschichtplatte und die mit einem 3 mm starken Rand versehene Gegenplatte werden mit zwei Wäscheklammern zusammengehalten und in das Laufmittel-

gemisch (aufsteigende Methode) gebracht (Abb. 168). Nach etwa 10 bis 15 min hat die Lösungsmittelfront etwa 10 cm zurückgelegt, was für eine gute Trennung ausreicht. Man markiert die Lösungsmittelfront, bringt die Dünnschichtplatte in eine NH_3-Atmosphäre und besprüht sie mit der 0,1%igen Oxinlösung. Die Auswertung erfolgt unter UV-Licht. Es entstehen braune Flecken (Fe schwarz). Die radiometrische Auswertung kann mittels eines Dünnschicht-Scanners oder autoradiographisch erfolgen. Die Expositionszeit hängt von der Aktivität und Strahlenart der getrennten Nuklide ab. Der radiometrische Nachweis kann auch so erfolgen, daß die Substanzflecken von der Platte abgekratzt und direkt bzw. nach Extraktion vom Trägermaterial unter einem Glockenzählrohr gemessen werden. Man bestimme die R_f-Werte für die einzelnen Komponenten.

17.4.5. Beispiel

Es wurde ein Gemisch von ^{54}Mn, ^{59}Fe und ^{60}Co, wie beschrieben, getrennt. Abb. 176 zeigt das Autoradiogramm der getrennten Substanzen.

Lösungsmittel-Front

Start

Gemisch ^{54}Mn ^{60}Co ^{59}Fe

Abb. 176 Ergebnisse der Trennung von ^{54}Mn, ^{59}Fe und ^{60}Co durch Dünnschichtchromatographie — Laufzeit 12 min

Folgende R_f-Werte wurden ermittelt:

für ^{60}Co: $R_f \cdot 100 = 93$;

für ^{59}Fe: $R_f \cdot 100 = 63$;

für ^{54}Mn: $R_f \cdot 100 = 35$.

Literatur

[1] Cramer, F.: Papierchromatographie. Weinheim 1958.
[2] Lederer, E., und M. Lederer: Chromatographie, 2. Auflage. Amsterdam 1957.
[3] Hrapia, H.: Einführung in die Chromatographie. Berlin 1965.
[4] Stahl, E.: Dünnschichtchromatographie. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1962.

[5] RANDERATH, K.: Dünnschichtchromatographie. Weinheim 1962.
[6] LEDERER, M.: Mikrochim. Acta. [Wien] **43** (1956) S. 43.
[7] KIBA, T., S. OHASHI and T. MINABE: J. chem. Soc. Japan **28** (1955) 444.
[8] KIBA, T., S. OHASHI and S. TADA: J. chem. Soc. Japan **29** (1956) 745.
[9] KAMADA, H., u. a.: Meeting of the Japan Society for Analytical Chemistry in Tokio, 9. May, 1953.
[10] WIELAND, Th.: Angew. Chemie **A 60** (1948) 313.
[11] WIELAND, Th., und F. FISCHER: Naturwissenschaften **35** (1948) 29.
[12] SATO, T., R. H. DAIMOND, W. B. NORRIS and H. H. STRAIN: J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 6154.
[13] KENDALL, J., E. R. JETTE und W. WERT: J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 3114.
[14] LEDERER, M.: Chemistry and Industry (1954) Nov. 1481.
[15] SANSONI, B.: Angew. Chemie **A 66** (1954) 330.
Z. Naturforsch. **11b** (1956) 117.

18. GRUPPE
TRENNUNG VON RADIONUKLIDEN DURCH DESTILLATION

Einführung

Es ist allgemein bekannt, daß einige Elemente oder ihre Verbindungen unter gewissen Bedingungen flüchtig sind. Gasförmige Stoffe, gleichgültig ob sie wie die Emanationen der natürlichen Zerfallsreihen als solche bereits unter Normalbedingungen vorliegen oder erst im Laufe einer chemischen Reaktion entstehen, lassen sich auf einfache Weise aus einem Gemisch fester oder flüssiger Substanzen abtrennen. Derartige Trennmethoden, wie z. B. Sublimation und Destillation, werden auch in der Radiochemie angewandt.

Man nutzt die Flüchtigkeit von Radionukliden

1. zur Abtrennung und Reinigung von trägerfreien und trägerarmen Radionukliden,
2. zur Herstellung gleichmäßiger Flächenpräparate,
3. zur Abtrennung und Aktivitätsmessung radioaktiv markierter organischer Verbindungen und
4. zur Untersuchung des Destillationsvorgangs selbst.

Besondere technische Bedeutung haben die Verflüchtigungsmethoden im Zusammenhang mit der Aufbereitung des Kernspaltmaterials erlangt.

Plutonium kann durch Destillation in elementarer Form vom Uran abgetrennt werden [1], [2]. Diese Trennung läßt sich auch über die Fluorverbindungen erreichen [3]. Über UF_6 wird Uran gereinigt, und unter Ausnutzung der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten werden die Uranisotope großtechnisch getrennt [4].

Einige Radionuklide können durch Verflüchtigung aus Kernspaltgemischen relativ einfach gewonnen werden. So lassen sich die Spaltedelgase mit einem Gas-

oder Luftstrom austreiben und die Halogene im elementaren Zustand abdestillieren. Tc und Ru sind als Tc_2O_7 bzw. RuO_4 [5] flüchtig (s. auch die Aufgaben 18.1. und 18.3.). Vielfach wird ein trägerarmes Nuklid durch Fällung mit einem nicht-isotopen Träger aus einem Gemisch abgetrennt und durch Verflüchtigung in reiner Form dargestellt. So lassen sich ^{75}Se als Tetrabromid im Stickstoffstrom von Tellur, Blei durch Verflüchtigung als Chlorid vom ^{140}Ba (Aufgabe 18.2. und 18.4.) und Radioarsen als AsH_3 vom $NH_4MgPO_4 \cdot 6\ H_2O$ [6] leicht trennen.

Bei der Herstellung von Radionukliden durch Aktivierung kann die Abtrennung vom Target — wenn andere Elemente gebildet werden — durch Destillation erfolgen.

Die Radionuklide des Osmiums und Rheniums, die beim Beschuß von Wolfram mit schnellen Ionen gebildet werden, lassen sich von diesen trennen, indem man zunächst das Osmium als Tetroxid abdestilliert, dann das Rhenium in das Tribromid überführt und ebenfalls abdestilliert [7]. Die Abtrennung des Jods vom bestrahlten oder aus Spaltprodukten gewonnenen Tellur, des Tc als Tc_2O_7 vom Mo (s. Aufgabe 18.3.), des ^{32}P vom bestrahlten Schwefel [8] und des ^{51}Cr als CrO_2Cl_2 vom Vanadiumtarget [9] sind weitere Beispiele dafür. Die Verflüchtigung der Nuklide geschieht häufig in elementarer Form aus der Oberfläche, da die Teilchen (die geladenen) nicht sehr tief in die zu bestrahlende Probe eindringen und die gebildete Aktivität praktisch nur an der Oberfläche sitzt. Das ist z. B. bei der Abtrennung des Radiocadmiums von mit Deuteronen beschossenem Silber [10], [11] der Fall. Auf diese Weise hat man schon früher u. a. Radioblei, Wismut und Polonium gereinigt [12]—[14].

Außer für die Trennung von Radionukliden haben Verflüchtigungsverfahren auch für die Herstellung flächenförmiger Präparate Bedeutung erlangt. Es kommt darauf an, gleichmäßige und dünne Schichten von trägerarmem bzw. trägerfreiem Material auf eine Unterlage aufzutragen. Dazu dienen meist komplizierte Verdampfungsapparaturen. Die Metalle oder ihre Verbindungen (z. B. Kobalt- oder Nickeldimethylglyoxim) werden z. T. im Vakuum und bei hohen Temperaturen, die mit Hilfe von Teslaströmen erzeugt werden, verdampft [15]—[17].

In der organischen Chemie spielt die Destillation zur Abtrennung ^{14}C- und T-markierter Verbindungen aus Gemischen [18] und die Überführung einer Substanz in eine gasförmige Verbindung zum Zwecke ihrer Aktivitätsmessung (s. 32. Gruppe) eine besondere Rolle.

Auch zur Untersuchung der verschiedensten Parameter an Destillationskolonnen [19] und zur Beurteilung der Qualität von aufgedampften dünnen Filmen sind Radionuklide eingesetzt worden [20].

18.1. Rutheniumdestillation

18.1.1. Aufgabenstellung

Ruthenium soll als RuO_4 aus einem Gemisch durch Destillation abgetrennt werden. Man prüfe, mit welcher Ausbeute die Trennung auf diesem Wege erfolgt, wenn das Nuklid trägerfrei abdestilliert wird.

18.1.2. Grundlagen

Unter der Vielzahl der Kernspaltprodukte des Urans ist auch das Ruthenium zu finden. Wird das bestrahlte Brennmaterial des Reaktors in Salpetersäure gelöst, so ist es besonders schwierig, das Ruthenium aus dieser Lösung vom Plutonium und Uran durch stufenweise Reinigung auf dem Wege des Ionenaustausches, der Fällung, der Solventextraktion oder ähnlicher Methoden zu trennen. Die Tatsache, daß man die verschiedensten Zustandsformen des Rutheniums mit Hilfe von starken Oxydationsmitteln in das flüchtige Tetroxid überführen kann, bietet eine Möglichkeit, das Ruthenium von anderen Spaltprodukten abzutrennen. Als Oxydationsmittel finden z. B. Überchlorsäure [5], Chlor in alkalischer Lösung, Bleidioxid, Kaliumpermanganat, Diammoniumperoxidisulfat oder Kaliumchromat [21], [22] in sauren Lösungen Verwendung. Das Rutheniumtetroxid kann in der Destillationsvorlage reduziert und einer Bestimmung unterworfen werden oder als Ausgangsprodukt für die Reindarstellung von Ru(IV)- oder Ru(III)salzlösungen dienen. Soll Ruthenium aus Spaltprodukten durch Oxydation zum Tetroxid abgetrennt werden, so ist dabei zu berücksichtigen, daß unter den gegebenen Bedingungen Tc, Jod, Brom und teilweise Mo mit abdestilliert werden können. Tc ist als Heptoxid (Tc_2O_7) flüchtig. Abgesehen davon, daß in Spaltprodukten nur sehr kurzlebige Isotope neben einer geringen Menge ^{99}Tc ($2 \cdot 10^5$a) vorhanden sind, kann eine Ru-Tc-Trennung im Destillat erfolgen. Das Mitdestillieren der Spalthalogene wird wirkungsvoll dadurch verhindert, daß man dem Reaktionsgemisch $NaBiO_3$ zusetzt. Das Natriumbismutat oxydiert Brom zu Bromat bzw. Jod zu Jodat, die beide unter den Versuchsbedingungen nicht flüchtig sind. Wird dem Gemisch noch etwas Orthophosphorsäure zugesetzt, so verhindert man durch Komplexbildung, daß Spuren Molybdän mitgerissen werden.

18.1.3. Zubehör

Rutheniumlösung, trägerfrei (^{106}Ru)
12 n Schwefelsäure
3%ige Wasserstoffperoxidlösung
konzentrierte Salpetersäure
Bleidioxid
komplette Destillationsapparatur
komplette Meßanordnung

18.1.4. Arbeitsanleitung

Zu wenigen Millilitern einer trägerfreien Rutheniumsalzlösung (am besten Ru-106) ausreichender Aktivität werden ca. 50 ml 12 n Schwefelsäure und 2 g PbO_2 zugesetzt. Das Gemisch wird in eine möglichst kleine Destillationsapparatur (Abb. 177) gebracht. Bei der Verwendung eines Spaltproduktgemisches müssen noch Trägersubstanzen der flüchtigen radioaktiven Verunreinigungen sowie $NaBiO_3$ und conc. H_3PO_4 zugegeben werden. In der eisgekühlten Destillationsvorlage befinden sich 50 ml H_2O, das mit 1 ml 3%iger Wasserstoffperoxidlösung

und einigen Tropfen konzentrierter HNO_3 versetzt wurde. Nun saugt man mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe langsam Luft durch die Reaktionslösung und erhitzt sie zum Sieden. Nach etwa 10 min wird die Destillation unterbrochen und ein Aliquot aus der Vorlage im Flüssigkeitszählrohr zur Messung gebracht. Hat man vorher unter gleichen Meßbedingungen die Zählrate der Ausgangslösung bestimmt, so kann die Ausbeute der Destillation angegeben werden.

Abb. 177 Apparatur zur Ruthendestillation

Anmerkung: Durch Verwendung einer Destillationsapparatur aus Hartglas läßt sich die Ausbeute dieser Destillation bis auf 97% steigern [21], [22].

18.1.5. Beispiel

Wir haben Ruthenium-106 mit verschiedenen Trägermengen, wie beschrieben, abdestilliert und die Aktivitäten (Tabelle 27) mit einem Glockenzählrohr bestimmt.

Tabelle 27: Ausbeute der Rutheniumdestillation in Abhängigkeit von der Trägermenge

Träger mg	Gesamte Ru-Aktivität z min^{-1}	Abgetrennte Ru-Aktivität z min^{-1}	Abgetrennt %
5	9880	7114	72,0
10	9880	8694	88,0
20	9880	9406	95,2
30	9880	9524	96,4
40	9880	9692	98,1
50	9880	9781	99,0

18.2. Selen-Tellur-Trennung durch Destillation

18.2.1. Aufgabenstellung

Trägerarmes Selen-75 ist durch Destillation mit Bromwasserstoffsäure von Tellur abzutrennen.

18.2.2. Grundlagen

Selen kann durch Fällung mit SO_2 in nahezu konzentrierter Salzsäurelösung oder durch Destillation mit HBr von anderen Elementen abgetrennt werden [23], [24]. Arbeitet man mit trägerarmem oder trägerfreiem Selen, so zeigt die Methode der Fällung des Selens durch Reduktion mit Schwefeldioxid einige Nachteile. So werden beispielsweise bei der Selengewinnung aus Spaltprodukten andere Radionuklide wie Zirkonium, Niob und Rhodium mitgefällt [25]. In solchen Fällen ist es günstiger, die Selenaktivität durch Destillation als $SeBr_4$ im HBr-Strom abzutrennen. Dadurch werden praktisch radiochemisch reine Selenpräparate gewonnen.

Bei Anwesenheit von Radionukliden (z. B. Arsen), die mit Bromwasserstoffsäure teilweise flüchtig sind, wendet man, wenn sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der Präparate gestellt werden, beide Methoden nacheinander an.

Hat man, was in der Praxis sehr häufig vorkommt, trägerfreie Selenaktivität mit Tellurträger abgeschieden, so kann durch Destillation eine vollständige Abtrennung vom Trägermaterial erreicht werden [26]. Auch von Palladium und anderen Metallen kann Selen in Form des Tetrabromids abgetrennt werden [27].

18.2.3. Zubehör

Natriumselenit (ca. 1 μCi ^{75}Se)
Natriumtellurit
Bromwasserstoffsäure (40—48%ig)
Hydroxylaminhydrochlorid
SO_2-Bombe
8 n HCl
konzentrierte HNO_3
Destillationsapparatur (Abb. 178)
Bechergläser
komplette Meßanordnung

18.2.4. Arbeitsanleitung

Das Tellur-Selen-Gemisch bringt man in den Destillationskolben der in Abb. 178 skizzierten Apparatur, fügt 10 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure zu und destilliert bis auf 2 ml ab. Die Vorlage soll 5 ml Wasser enthalten und wird im Eisbad

gekühlt. Nachdem nochmals 10 ml HBr zugegeben sind, wird die Destillation wiederholt. Zum Destillat fügt man etwas destilliertes Wasser hinzu und fällt das Selen durch Einleiten eines SO_2-Stromes bei etwa 0 °C aus. Nach 20 min wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Das elementare Selen löst man durch Erwärmen mit wenigen Tropfen konzentrierter HNO_3, verdünnt mit Wasser und bringt die Lösung in einem Flüssigkeitszählrohr zur Messung. Der tellurhaltige Destillationsrückstand wird ebenfalls in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen.

Abb. 178 Selendestillationsapparatur

Anmerkung: Werden verdünnte bzw. konzentrierte salpetersaure Lösungen verwendet, so ist es ratsam, vor der Destillation mit HBr die Lösungen auf etwa 1 ml einzuengen.

18.2.5. Beispiel

Tabelle 28: Selendestillation in Abhängigkeit von der eingesetzten HBr-Menge (Selengehalt des Gemisches etwa 8 mg)

HBr-Menge	Gesamte Se-Aktivität	Aktivität des Destillats	% der Gesamtaktivität	
ml	$\frac{z}{\min^{-1}}$	$\frac{z}{\min^{-1}}$	Destillat	Rückstand
5	11150	9928	89,1	10,6
10	11150	10596	95,0	5,2
15	11150	10830	97,1	2,3
20	11150	11080	99,2	0,7
25	11150	11112	99,6	0,4

Es konnte in einem weiteren Versuch mit radioaktivem Tellur festgestellt werden, daß selbst von 50 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure keine Telluraktivität mitgerissen wird.

18.3. Abtrennung des Radiojods aus bestrahltem Tellur

18.3.1. Aufgabenstellung

Aus mit thermischen Neutronen bestrahltem Tellur ist die entstandene Jodaktivität durch Destillation als J_2 abzutrennen. Man trenne ein Radiojod-Brom-Gemisch auf destillativem Wege.

18.3.2. Grundlagen

Gegenwärtig kennt man mehr als 20 radioaktive Jodisotope, von denen ^{124}J ($t_{1/2} = 4$ d), ^{125}J ($t_{1/2} = 57{,}4$ d), ^{131}J ($t_{1/2} = 8{,}1$ d) und ^{132}J ($t_{1/2} = 2{,}3$ h) besonders in der Medizin und Biologie praktische Anwendung finden. ^{131}J und ^{132}J werden aus Spaltprodukten [30] und durch Neutronenbestrahlung von Tellurproben gewonnen. Als Target kann man sowohl elementares Tellur als auch Tellurdioxid oder Tellursäure [31]—[34] benutzen. Im wesentlichen werden zur Gewinnung des Jods zwei Methoden — die Solventextraktion (s. auch Aufgabe 16.4.) [5] und die Destillation [35]—[39] — angewandt. Wegen der relativ kurzen Halbwertszeiten von ^{131}J und ^{132}J beziehen Institutionen, die einen laufenden Verbrauch an Radiojod haben, bestrahlte Tellurproben und trennen nach Bedarf daraus das Jod ab. Das Jod-132 gewinnt infolge seiner kurzen Halbwertszeit gerade bei medizinischen Untersuchungen, z. B. der Schilddrüse, und der damit verbundenen geringen Strahlenbelastung des Patienten, sehr an Bedeutung. Es entsteht aus ^{132}Te, das mit der Halbwertszeit von 77 Stunden in ^{132}J übergeht. Will man aus einer bestrahlten Tellurprobe das Jod-132 gewinnen, so trennt man zunächst das gesamte Radiojod ab. Nach etwa 2—5 Stunden hat sich bereits eine beträchtliche Jod-132-Aktivität nachgebildet, die abgetrennt werden kann. Die in dieser Zeit nachgebildete ^{131}J-Aktivität ist sehr gering und kann praktisch vernachlässigt werden.

Welche Jodisotope können bei der Bestrahlung von Tellur entstehen?

18.3.3. Zubehör

Bestrahltes Tellur
18 n H_2SO_4
Chromsäurelösung (50%ig)
Oxalsäure
5%ige $NaHCO_3$-Lösung (SO_2-haltig)
Destillationsapparatur (Abb. 179)
Stickstoffbombe
verdünnte HNO_3
$KMnO_4$-Lösung
Hydroxylaminhydrochloridlösung
Na_2SO_3
komplette Meßanordnung

18.3.4. Arbeitsanleitung

Die bestrahlte Tellurprobe wird in den Destillationskolben *A* (Abb. 179) gebracht. Man gibt 18 n H_2SO_4 und Chromsäure zu (je 1 g Tellur, etwa 30 ml H_2SO_4 und etwa 20 ml Chromsäurelösung) und erwärmt den Kolben in einem Wasserbad, bis alles Tellur gelöst ist. Das Jod wird dabei zum Jodat oxydiert.

Abb. 179 Destillationsapparatur zur Abtrennung des ^{131}J vom Tellur

Zur erkalteten Lösung gibt man noch etwas 18 n H_2SO_4 und etwa 20 g Oxalsäure. Die Cr(VI)-Ionen werden zu Cr(III)-Ionen reduziert, was an der Farbänderung der Lösung nach Grün zu erkennen ist. Es muß so viel Oxalsäure zugegeben werden, bis das gesamte Chrom in der dreiwertigen Stufe vorliegt. Nun füllt man die Vorlagen *V* und *S* der Destillationsapparatur mit je 50 ml 5%iger $NaHCO_3$-Lösung (SO_2-haltig) und destilliert das Jod ab.

Sind aus einer Lösung neben Jod- auch Bromaktivitäten abzutrennen, so wird (wenn Br^-- und J^--Ionen vorliegen) wie folgt gearbeitet: Zur schwach salpetersauren Lösung gibt man bis zur bleibenden Violettfärbung Kaliumpermanganatlösung. Dabei wird das Br^- zu Br_2 und J^- zu JO_3^- oxydiert. Man erhitzt zum Sieden und treibt das Brom mittels eines schwachen N_2-Stromes über. Wenn die Lösung farblos ist, läßt man abkühlen und reduziert die JO_3^--Ionen mit Hydroxylamin zu elementarem Jod, das, wie oben beschrieben, abdestilliert wird.

18.3.5. Beispiel

Aus 1 g Tellurpulver, dessen Gesamtjodaktivität im Flüssigkeitszählrohr $z = 14721 \text{ min}^{-1}/100 \text{ mg}$ betrug, wurde, wie oben beschrieben, das Jod abdestilliert. Nachdem 25 ml übergegangen waren, wurde die Destillation beendet und die Zählrate in einem Zehntel der Bikarbonatabsorptionslösung mit einem Flüssigkeitszählrohr bestimmt. Es ergab sich $z = 14486 \text{ min}^{-1}$, was einer Abtrennung von ca. 98% entspricht.

Zur Jod-Brom-Destillation wurden je 100 mg KBr (inaktiv) und $K^{131}J$ eingesetzt und, wie beschrieben, zunächst das Brom und danach das radioaktiv

markierte Jod abdestilliert. Die folgenden Zählraten wurden in den einzelnen Fraktionen mit einem Flüssigkeitszählrohr ermittelt:

$$
\begin{aligned}
z_{\text{Brom}} &= 430\ \text{min}^{-1} = 2{,}9\%;\\
z_{\text{Jod}} &= 14224\ \text{min}^{-1} = 96{,}6\%;\\
z_{\text{Rückstand}} &= 60\ \text{min}^{-1} = 0{,}4\%;\\
z_{\text{Jod einges.}} &= 14724\ \text{min}^{-1} = 100{,}0\%.
\end{aligned}
$$

Ergänzung: Eine weitere interessante Aufgabe zur Abtrennung eines Radionuklides vom Target ist die Gewinnung des Technetiums. Technetium wurde von SEGRÉ erstmalig durch Beschuß von Molybdän mit Deuteronen erhalten und ist das erste künstlich dargestellte Element. Heute wird es vorwiegend aus den Kernspaltprodukten des Urans oder durch Neutronenbestrahlung von Mo gewonnen. Man kann Tc dann vom Mo z. B. durch Extraktion mit Aceton oder destillativ trennen. Bei der Gewinnung durch Destillation wird das bestrahlte Mo-Metall, nachdem sich genügend langlebiges Tc-99 gebildet hat, in einem Überschuß an conc. Schwefelsäure gelöst. Erwärmt man jetzt die Lösung zum Sieden, so destilliert mit der Schwefelsäure das Tc ab. Zur weiteren Reinigung kann das Tc mit Platin- oder anderen Sulfiden ausgefällt und von diesen dann durch erneute Destillation getrennt werden [40]. Man kann aber auch nach der Destillation mit Schwefelsäure eine Extraktion mit Pyridin anschließen [41].

18.4. Bleiabtrennung durch Verflüchtigung als Halogenid

18.4.1. Aufgabenstellung

Es soll das mit Bleisulfat ausgefällte Barium-140 vom $PbSO_4$ in trägerfreier Form abgetrennt werden. Die Trennung erfolgt dadurch, daß das Blei als flüchtiges Chlorid im CCl_4-Strom abdestilliert wird.

18.4.2. Grundlagen

Radiobarium kann in trägerfreiem Zustand als $BaSO_4$ durch Mischkristallbildung mit $PbSO_4$ aus Lösungen bis zu 96% abgeschieden werden [28]. Diese Abscheidungsmethode wird besonders bei der Ba-Abtrennung aus Spaltprodukten, deren Sulfate gut löslich sind, angewandt. Es ist sehr oft notwendig, solche nichtisotopen Träger ($PbSO_4$) vom Radionuklid abzutrennen und das Nuklid in trägerfreier Form zu isolieren. Bleichlorid ist im Gegensatz zum Bariumchlorid bei 600 °C im Tetrachlorkohlenstoff-Strom flüchtig. Führt man das $PbSO_4/BaSO_4$-Gemisch durch Reaktion mit CCl_4 bei hoher Temperatur in die entsprechenden Chloride über, so läßt sich das Trägerblei von der Bariumaktivität quantitativ abtrennen [29].

18.4.3. Zubehör

$^{140}BaSO_4$-$PbSO_4$-Gemisch
Verdampfungsapparatur (Abb. 180)
Stickstoffbombe
Tetrachlorkohlenstoff
verdünnte HNO_3
1 komplette Meßanordnung

18.4.4. Arbeitsanleitung

Zu 200 ml einer mit ^{140}Ba markierten $Ba(NO_3)_2$-Lösung (0,4 g $Ba(NO_3)_2$/l) gibt man etwa 300 mg $Pb(NO_3)_2$, erwärmt auf 80 °C und fällt mit verdünnter H_2SO_4 die Sulfate aus. Nachdem noch 1 Stunde gerührt wurde, läßt man den Niederschlag absitzen und dekantiert die Lösung ab. Der bei 150 °C getrocknete Niederschlag wird auf die Sinterplatte der in Abb. 180 gezeigten Apparatur gebracht. Man heizt langsam auf 550 °C und schickt einen Stickstoffstrom durch die Apparatur. Nach etwa 1 Stunde ist die Umsetzung beendet und das Bleichlorid quantitativ in die unteren, kälteren Teile der Apparatur sublimiert. Man läßt die Apparatur langsam abkühlen und wäscht das Bleichlorid mit heißem Wasser aus. Mit verdünnter Salpetersäure löst man das $BaCl_2$ von der Sinterplatte und bestimmt die Zählraten beider Lösungen.

Abb. 180 Apparatur zur Abtrennung des ^{140}Ba vom $PbSO_4$ im CCl_4-Strom

18.4.5. Beispiel

Ein Gemisch von 100 mg $^{140}BaSO_4$ und 300 mg $PbSO_4$ wurde bei 500 °C 1,5 Stunden einem CCl_4-haltigen N_2-Strom ausgesetzt. Die ausgewaschenen Chloride zeigten im Flüssigkeitszählrohr folgende Zählraten:

$$z_{PbCl_2} = 24\ \text{min}^{-1};$$
$$z_{BaCl_2} = 12496\ \text{min}^{-1}.$$

18.5. Herstellung reinster Radioblei- und Radiowismutlösungen

18.5.1. Aufgabenstellung

Die Emanation des Thoriums ist mit Hilfe eines Luftstromes aus einer Thoriumnitratlösung abzutrennen und in 0,1 n Salzsäure aufzufangen. Das nach kurzer Zeit aus dem Rn gebildete Pb soll zum Zweck des Aktivitätsnachweises mit

Träger als Bleichromat gefällt werden. Durch weitere Aktivitätsmessungen kann der Verlauf des Zerfalls verfolgt werden.

18.5.2. *Grundlagen*

Thorium kommt in der Natur fast ausschließlich als Nuklid mit der Massenzahl 232 vor; es ist das Mutterelement einer natürlichen radioaktiven Zerfallsreihe, der Thoriumreihe (s. Anhang). Die in dieser Reihe auftretende Emanation (Thoron oder ^{220}Rn) ist das erste radioaktive Gas, das entdeckt wurde.

Den weiteren Zerfall kann man folgendem Schema entnehmen:

$$\ldots {}^{220}Rn\,(Tn) \xrightarrow[51{,}5\,s]{\alpha} {}^{216}Po\,(ThA) \xrightarrow[0{,}158\,s]{\alpha\,(\approx 100\%)} {}^{212}Pb\,(ThB) \xrightarrow[10{,}6\,h]{\beta} {}^{212}Bi$$

$$ {}^{216}Po\,(ThA) \xrightarrow{\beta\,(0{,}013\%)} {}^{216}At \xrightarrow[3\cdot 10^{-4}\,s]{\alpha} {}^{212}Bi$$

$$ {}^{212}Bi\,(ThC) \xrightarrow[60{,}5\,min]{\beta\,(66{,}3\%)} {}^{212}Po\,(ThC') \xrightarrow[3\cdot 10^{-7}\,s]{\alpha} {}^{208}Pb\,(ThD)\ \text{stabil}$$

$$ {}^{212}Bi\,(ThC) \xrightarrow{\alpha\,(33{,}7\%)} {}^{208}Tl\,(ThC'') \xrightarrow[3{,}1\,min]{\beta} {}^{208}Pb\,(ThD)$$

Stellt man sich eine gesättigte wäßrige Lösung eines Thoriumsalzes, am besten des Thoriumnitrates, her und leitet einen Luftstrom durch die Lösung, so wird die Emanation abgetrennt und kann in Wasser, das zur Unterdrückung der Adsorption an den Glaswänden des Gefäßes angesäuert wird, wieder aufgefangen werden. Nach wenigen Minuten hat sich eine hochverdünnte Bleisalzlösung gebildet, die zum Studium des Verhaltens von Pb und dem aus ihm gebildeten Bi ausreicht [42].

Zur Bestimmung der Aktivität der gebildeten Bleisalzlösung wird diese mit $Pb(NO_3)_2$ als Träger versetzt und das Blei als Chromat ausgefällt. Die Verfolgung der Aktivitätsänderung mittels eines Geiger-Müller-Zählrohres ergibt in der graphischen Auswertung eine Kurve, deren Verlauf typisch ist für ein Präparat, das aus einer langlebigen Muttersubstanz mit einer kurzlebigen Tochter besteht. Die Zählrate nimmt zunächst zu, da aus dem ^{212}Pb, dessen β-Strahlung energiearm ist ($E_{max} = 0{,}59$ MeV), in zunehmendem Maße ^{212}Bi gebildet wird, das selbst ($E_{max} = 2{,}27$ MeV) oder seine Tochter ^{208}Tl ($E_{max} = 2{,}38$ MeV) energiereiche Elektronen emittiert. Mit der Einstellung des Gleichgewichtes erreicht die Zählrate ein Maximum und nimmt dann mit der Halbwertszeit des ^{212}Pb (ThB) ab; nach einigen Tagen ist die Aktivität abgeklungen.

18.5.3. *Zubehör*

$Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$
$Pb(NO_3)_2$
Kaliumdichromatlösung (gesättigt)
0,1 n HCl
NH_3-Wasser (1:5)
Aceton

Waschflaschen (100 ml)
Woulfesche Flasche
Wasserstrahlpumpe
Becherglas (100 ml)
komplette Absaugvorrichtung
komplette Meßanordnung

18.5.4. Arbeitsanleitung

Zur Durchführung der Aufgabe genügt eine einfache Apparatur, bestehend aus 3 hintereinandergeschalteten Glasfilterwaschflaschen und einer Woulfeschen Flasche als Puffergefäß. Die erste Waschflasche enthält 50 ml Wasser, die zweite die Thoriumnitratlösung (60 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$/50 ml) und die dritte 50 ml 0,1 n HCl. Etwa 1 Stunde lang wird mittels einer Wasserstrahlpumpe ein mäßiger Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Nach dieser Zeit befindet sich eine ausreichende Menge ^{220}Rn in der HCl-Lösung. Diese bringt man in ein Becherglas, gibt 20 mg $Pb(NO_3)_2$ und etwas Natriumacetat (abstumpfen) zu und fällt mit einigen Tropfen Kaliumdichromatlösung das Bleichromat in der Hitze aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch NH_3-Wasser zugegeben. Der Niederschlag wird auf der Hahnschen Nutsche abgesaugt, mit H_2O und Aceton gewaschen und unter einem Glockenzählrohr zur Messung gebracht. Der Aktivitätsverlauf wird zunächst halbstündlich, später in größeren Abständen verfolgt. Die Fällung soll etwa 5 min nach der Unterbrechung des Luftdurchtrittes und die erste Messung 30 min danach vorgenommen werden.

18.5.5. Beispiel

Nach der oben gegebenen Arbeitsanleitung wurde die Emanation des Thoriums abgetrennt und das aus dem Rn gebildete Pb gefällt. Abb. 181 zeigt den Aktivitätsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit nach der Rn-Abtrennung.

Abb. 181
Zählrate des ^{212}Pb (ThB) in Abhängigkeit von der Zeit
1. Kurvenabschnitt: Anstieg des ^{212}Bi(ThC) in der Muttersubstanz (ThB);
2. Kurvenabschnitt: Aktivitätsabfall des Gemisches im radioaktiven Gleichgewicht mit Halbwertszeit der Muttersubstanz

Literatur

[1] McKenzie, D. E.: Canad. J. Chem. **34** (1956) 515.
[2] Motta, E. E.: Proc. Geneva Conf. **9** (1955) 596.
[3] Hyman, H. H., and J. J. Katz: Progr. nuclear Energy, Ser. III. **1** (1956) 274. London.
[4] Smyth, H. D.: Rev. mod. Physics **17** (1945) 351.
[5] Coryell, C. D., and N. Sugarman: Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3. New York 1951.
[6] Starke, K.: Naturwissenschaften **28** (1940) 631.
[7] Gile, J. D., W. M. Garrison and J. G. Hamilton: J. chem. Physics (1950) 995 und 1419.
[8] Span. Patent (1959) 251, 242.
[9] Soete, D. de, J. Hoste and G. Leliaert: Int. J. appl. Radiat. Isotopes **8** (1960) 134–136.
[10] Alvarez, L. W., A. C. Helmholz and E. Nelson: Physic. Rev. **57** (1940) 660.
[11] Voe, J. R. de: Univ. Microfilms L. C. Card No. Mic 60–2525.
[12] Russell, A. S., and J. Chadwick: Phil. Mag. **27** (1914) 112.
[13] Rona, E., and M. Wien: S.-B. preuß. Akad. Wiss. **141** (1932) 533.
[14] Sherwin, C.: Physic. Rev. **73** (1948) 216.
[15] Jackson, N.: J. sci. Instruments **37** (1960) 169–171.
[16] Rowe, A. H.: AERE – R 3113.
[17] Bühring, W., and J. Heintze: J. Nuclear. Instruments and Methods [Amsterdam] **6** (1960) 286.
[18] Larrabee, M. G.: Anal. Biochem. **1** (1960) 151.
[19] Lengyl, T.: Magyar Kémikusok Lapja **14** (1959) 314.
[20] Holland, L.: Vacuum Deposition of Thin Films. London 1958, pp. 123 and 223.
[21] Kambara, Cea – tr. – X 69.
[22] Kambara, Cea – tr. – X 187.
[23] Robinson, W. O.: J. Assoc. off. agric. Chemists **16** (1933) 423.
[24] Robinson, W. O., H. C. Dudley, K. T. Williams and H. C. Byers: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **6** (1934) 274.
[25] Winsberg, L., and L. E. Glendenin: Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3, paper S. 1443. New York 1951.
[26] Garrison, W. M., R. D. Maxwell and J. G. Hamilton: J. chem. Physics **18** (1950) 155.
[27] Gile, J. D., H. R. Hymond, W. M. Garrison and J. G. Hamilton: J. chem. Physics **19** (1951) 660.
[28] Tompkins, P. C., L. Wish and J. X. Khym: Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3, S. 1470. New York 1951.
[29] Elliot, N.: Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3. paper 289, S. 1662. New York 1951.
[30] Winsche, E. E., L. G. Stand and W. D. Tucker: Nucleonics **8** (1951) (3), 14.
[31] Huising, W. B., H. H. P. Moeken and D. Nonhebel: D. A. S. 1080081 Kl. 12i vom 5/9. 1958.
[32] Constant, R.: J. inorg. nuclear Chem. **7** (1958) 133.
[33] Burgess, J. S., L. R. Parmenter and E. J. Partington: RCC-R-111 Feb. 1961. Amersham, England.
[34] Douis, R., and U. Rosa: Energia nucleare **8** (1961) 623.
[35] Kenny, A. W., and W. T. Spragg: J. chem. Soc. [London] **150** (1949) 323.
[36] Seaborg, G. T., and J. J. Livingood: Physic. Rev. **54** (1938) 775.
[37] Cook, G. B., J. Eakins and N. Veall: Int. J. appl. Radiat. Isotopes **1** (1956) 85.
[38] Winkler, C.: Atompraxis **3** (1957) 94.

[39] HAHN, O., F. STRASSMANN und W. SEELMANN-EGGEBERT: Z. Naturforsch. **1** (1946) 545.
[40] BOYD, G. E., Q. V. LARSON and E. E. MOTTA: J. Amer. chem. Soc. **82** (1960) 809.
[41] ISHIBASHI, M., T. FIJINAGA and M. KOYAMA: Nippon Kagaku Zashi **81** (1960) 1260.
[42] BRODA, E., H. FABITSCHOWITZ und T. SCHÖNFELD: Mh. Chem. **83** (1952) 482.

19. GRUPPE
SZILARD-CHALMERS-EFFEKT
CHEMISCHE WIRKUNG DER KERNUMWANDLUNG

Einführung

Im Jahre 1934 entdeckten SZILARD und CHALMERS [1], daß bei der Neutronenbestrahlung von Äthyljodid ein Teil der gebildeten Jodaktivität nicht mehr an den Äthylrest gebunden und mit Wasser ausschüttelbar ist. FERMI und Mitarbeiter [2] wiesen wenig später nach, daß der γ-Rückstoß beim Neutroneneinfang zum Bindungsbruch ausreicht. Nach DE BROGLIE kann einem γ-Quant der Energie E_γ ein Impuls p zugeordnet werden:

$$p = m\,v = \frac{h}{\lambda} = \frac{E_\gamma}{c}. \tag{19.1}$$

Nach dem Billardball-Modell von LIBBY [3], das in vielen Punkten überholt ist, für uns aber dennoch Bedeutung hat, läßt sich die Rückstoßenergie E_R eines Atoms der Masse M berechnen:

$$E_R = \frac{m\,v^2}{2} = \frac{p_M^2}{2M} = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}. \tag{19.2}$$

Beim (n, γ)-Prozeß werden 6—8 MeV als Quanten emittiert, die einen maximalen Rückstoß von einigen 10 bis einigen 100 eV verursachen. Die effektiven Rückstoßenergien E_{eff} sind kleiner, weil nur ein Teil zur Sprengung der chemischen Bindung aufgewendet wird, während ein anderer Teil auf die Masse des Molekülrestes M_R übertragen wird:

$$E_{\text{eff}} = E_R \frac{M_R}{M_R + M}. \tag{19.3}$$

Die Bindungsenergie des Neutrons wird nicht in Form von einem, sondern von mehreren γ-Quanten abgegeben. Man muß deshalb zur Berechnung des effektiven Rückstoßes das Zerfallsschema, die Winkelverteilung, die Lebensdauer des angeregten Zwischenniveaus und die Molekülparameter kennen. Dennoch reicht E_{eff} praktisch in allen Fällen zum Bindungsbruch aus. Anstelle der Bezeichnung

Szilard-Chalmers-Reaktion, mit der speziell Neutroneneinfangsreaktionen verbunden sind, kann man den allgemeinen Begriff „Chemie heißer Atome“ (hot atom chemistry), im englischen Sprachgebrauch auch „Chemical effects of nuclear transformation“ oder „Recoil chemistry“ verwenden. Nach der kinetischen Gastheorie kann man dem Rückstoßatom formal eine ungewöhnlich hohe Temperatur zuschreiben. Beim Neutroneneinfang sind das mehr als 10^5 °K (1 eV = 11606 °K). Bei anderen Kernreaktionen [(n, p)-, (n, α)-, (n, 2n)-Prozeß] sind infolge der Emission von Teilchen die Rückstoßenergien, wie Tabelle 29 zeigt, noch wesentlich größer.

Tabelle 29: Energien einiger Rückstoßatome

Rückstoßatom	Kernprozeß	Rückstoßenergie
Spaltkerne	$^{235}U(n, f)$	60 ··· 100 MeV
^{3}H	$^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$	2,7 MeV
^{11}C	$^{12}C(n, 2n)^{11}C$	1,1 MeV (max)
^{14}C	$^{14}N(n, p)^{14}C$	45 keV
^{38}Cl	$^{37}Cl(n, \gamma)^{38}Cl$	530 eV (max)
^{82}Br	$^{81}Br(n, \gamma)^{82}Br$	360 eV (max)
^{128}J	$^{127}J(n, \gamma)^{128}J$	180 eV (max)
^{191}Os	$^{190}Os(n, \gamma)^{191}Os$	88 eV (max)
Rückstoßenergien beim radioaktiven Zerfall		
	α-Zerfall	mehrere 100 keV
	β-Zerfall	0,1 ··· mehrere 10 eV
Isomerenübergang	$^{80m}Br(\gamma)^{80}Br$	0,016 bzw. 0,009 eV

Die „Rückstoßchemie“ hat in zunehmendem Maße praktische Anwendung gefunden. So liegt beim Szilard-Chalmers-Prozeß das entstandene Radioisotop in einer anderen chemischen Form vor und kann von diesem — auch bei (n, 2n)- und (γ, n)-Reaktionen — leicht in trägerfreier Form abgetrennt werden (vgl. Aufgabe 19.1.) [4].

Sehr große Fortschritte wurden auf dem Gebiet der Reaktion „heißer“ Tritiumatome gemacht. So kann man organische Verbindungen dadurch markieren, daß durch Zugabe von geeigneten Lithiumverbindungen die nach $^{6}Li(n, \alpha)$ T gebildeten Rückstoßtritonen in das organische Molekül übertreten. Das Tritium kommt — so wird angenommen [5], [6] — nach Erreichen seines Grundzustandes als neutrales Atom zur „heißen“ Reaktion. Vorzugsweise können dann folgende Reaktionen ablaufen [7]

$$T + RH \rightarrow RT + H \qquad \text{Austausch}$$

$$T + RH \rightarrow R + HT \qquad \text{Abstraktion}$$

$$\left.\begin{array}{l} T + RX \rightarrow R + TX \\ T + RX \rightarrow RT + X \end{array}\right\} \text{Abspaltung größerer Gruppen}$$

(R = Alkylrest; X = COOH, CH_3, NH_2).

Von der Vielzahl der markierten Reaktionsprodukte können durch Anwendung moderner Trennverfahren, z. B. der Gaschromatographie, solche mit sehr hoher spezifischer Aktivität rein gewonnen werden [8].

Wie BAUMGÄRTNER und Mitarbeiter [9]—[11] zeigten, lassen sich auch Synthesen von sonst schwer zugänglichen oder unbekannten Verbindungen über Kernprozesse im makroskopischen Maßstab durchführen. Wird Dibenzolmolybdän im Reaktor bestrahlt, so entsteht gemäß

$$^{99}Mo(C_6H_6)_2 \xrightarrow{\beta^-} [^{99m}Te(C_6H_6)_2]^+$$

die entsprechende Technetiumverbindung durch β-Zerfall.

Solche Molekülsynthesen sind auch mittels Rückstoßkernen bei der Kernspaltung möglich:

$$Cr(CO)_6 + U(n, f) \rightarrow {}^{99}Mo(CO)_6 .$$

Sie können z. B. zur Isolierung kurzlebiger Molybdänisotope dienen. Die chemischen Reaktionen im Anschluß an Kernprozesse sind auch vom wissenschaftlichen Standpunkt sehr interessant; sie können nicht nur neue Erkenntnisse über die Natur der chemischen Bindung vermitteln, sondern auch zur Klärung kinetischer Probleme mit „nukleogenen" Atomen führen.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß durch den Kernrückstoß eine Verseuchung der Umgebung von Präparaten möglich ist. Werden starke Präparate in Glas-, Porzellan- oder Metallgefäßen (Platin) behandelt, so können die Rückstoßkerne in die Oberfläche des Gefäßmaterials eindringen und eine kaum zu entfernende Verseuchung herbeiführen.

19.1. Abtrennung des Radiojods aus bestrahltem Äthyljodid

19.1.1. Aufgabenstellung

Aus einer mit thermischen Neutronen (Ra/Be-Quelle) bestrahlten Äthyljodidprobe soll das nicht mehr organisch gebundene radioaktive ^{128}J abgetrennt werden. Es sind das Verhältnis der ausschüttelbaren zur nicht ausschüttelbaren Aktivität und die Halbwertszeit (graphisch) zu bestimmen.

19.1.2. Grundlagen

Die Untersuchungen des Szilard-Chalmers-Effektes wurden sehr häufig an Alkylhalogeniden durchgeführt, weil die Halogene leicht aktivierbar sind und die chemische Wirkung von Kernreaktionen in flüssiger Phase sowie an organischen Verbindungen auch in bezug auf den Oxydationszustand zu studieren ist. Das Reaktionsgeschehen läuft recht kompliziert ab und ist trotz verschiedener Modellvorstellungen noch nicht restlos geklärt. So entstehen bei der Neutronen-

bestrahlung von n-Propylbromid [12] unter anderem Methyl-, Äthyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Methylen-, n-Hexyl-, Äthylenbromid, 1.2-Dibrompropan, 1.3-Dibrompropan, 1.1.2-Tribrompropan und iso-Propylbromid. Zur Klärung solcher Vorgänge wurde das Billard-Modell von Fox und Libby [13] auf den epithermischen Bereich erweitert, während Willard [14] das Modell der „statistischen Fragmentation" einführte. Danach erzeugt das Rückstoßatom freie Radikale, mit denen es, wenn es „abgekühlt" ist, zu stabilen Produkten zusammentreten kann.

An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß von Estrup und Wolfgang [15], [16] eine kinetische Theorie der heißen Reaktionen, die hauptsächlich für Gasphasenreaktionen gilt, entwickelt wurde. Milman [17] übertrug diese Theorie auch auf flüssige Systeme. Man unterscheidet grundsätzlich solche Reaktionen, die während des Abbremsvorgangs — bei dem angeregte Moleküle, Ionen und Radikale gebildet werden — ablaufen, von denen, die das Rückstoßatom in thermalisiertem (abgekühltem) Zustand eingeht. Setzt man beispielsweise dem Äthyljodid vor der Bestrahlung elementares Jod als Radikalfänger (scavenger) zu, so läßt sich der Anteil der Retention, der in thermischer Reaktion gebildet wird, erfassen. (Retention = Anteil (in %) der r. a. Atome, die nach Bestrahlung im Ausgangszustand zurückgehalten werden und nicht abzutrennen sind.)

Da die Konzentration des zugesetzten Jods die des gebildeten Radiojods um viele Größenordnungen übertrifft, werden die organischen Molekülreste vom inaktiven Halogen abgefangen, was sich durch Absinken der Retention bemerkbar macht.

Die bei der Bestrahlung entstehenden Radiolyseprodukte sowie Spurenverunreinigungen können als „Abfänger" wirken und die Retention stark beeinflussen. In manchen Fällen ist diese Empfindlichkeit so groß, daß die Retentionsänderung ein Kriterium für den Reinheitsgrad darstellt.

Wird Äthyljodid mit thermischen Neutronen bestrahlt, so bildet sich ein radioaktives Jodisotop.

$$^{127}\mathrm{J}(\mathrm{n}, \gamma) \longrightarrow {}^{128}\mathrm{J} \xrightarrow[25\,\mathrm{min}]{\beta^-} {}^{128}\mathrm{Xe}\ (\mathrm{stabil}).$$

Die Bindungsenergie des eingefangenen Neutrons beträgt etwa 8,5 MeV. Diese Energie wird beim Übergang des angeregten Kerns in den Grundzustand abgegeben. Nimmt man an, daß nur ein Photon mit der vollen Energie emittiert wird, so beträgt die Rückstoßenergie des Jodkernes

$$E_R = 536 \frac{E_\gamma^2}{M} = \frac{E_\gamma^2}{1862\,M} = \frac{(8,5)^2}{1862 \cdot 128} = 3,03 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{MeV} = 303\ \mathrm{eV}.$$

Die effektive Rückstoßenergie beträgt aber nur 180 eV maximal. Das ist immer noch ein Vielfaches der chemischen Bindungsenergie, die zwischen 1 und 6 eV (20—120 cal/mol) liegt. Im Experiment ist immer ein bestimmter Teil der ^{128}J-Aktivität in organisch gebundener Form zu finden. Das liegt an den bereits erwähnten Erscheinungen, dem Isotopenaustausch, der Reinheit der Ausgangssubstanz, der Art und Polarität des Lösungsmittels usw. Zur Gewinnung von Präparaten mit hoher spezifischer Aktivität nach dem Szilard-Chalmers-Verfahren sind einige Voraussetzungen notwendig:

a) Das zu aktivierende Element muß in einer geeigneten chemischen Verbindung vorliegen.

b) Die Rückstoßenergie muß zur Sprengung der chemischen Bindung ausreichen.

c) Das freigesetzte Radionuklid muß in einer chemisch veränderten Form, die eine Trennung vom Ausgangsprodukt ermöglicht, vorliegen.

d) Es dürfen keine oder nur geringe Austauschreaktionen innerhalb der Lösung stattfinden.

19.1.3. Zubehör

Scheidetrichter (50—100 ml)
Fritte
Präparateträger
Bechergläser (100 ml)
Meßzylinder (50 ml)
Meßzylinder (20 ml)
Ampulle aus Polyäthylen oder Glas
Äthyljodid
Tetrachlorkohlenstoff
KJ-Lösung (2 g/l)
1 n HNO_3
$AgNO_3$-Lösung
alkoholische Kalilauge
Alkohol (60%ig)
Äther
V2A-Schieber
komplette Meßanordnung

19.1.4. Arbeitsanleitung

Frisch destilliertes Äthyljodid (etwa 25 cm^3) wird in eine Polyäthylenampulle gegeben und mit thermischen Neutronen bestrahlt. Dazu können die üblichen Ra/Be-Laboratoriumsneutronenquellen von mindestens 25 µCi Ra benutzt werden. Zur Umrechnung auf das Bestrahlungsende ist es notwendig, die Zeitpunkte des Bestrahlungsendes sowie die einzelnen Messungen genau zu notieren. Infolge der kurzen Halbwertszeit des Jod-128 von 25 min sollten die Abtrennungen nach 30 min beendet sein.

Das bestrahlte Äthyljodid wird in etwa 50 ml Äther gelöst, in einen Scheidetrichter gebracht und 4mal mit 10 ml einer sehr verdünnten (1 g/l) Kaliumjodidlösung ausgeschüttelt. Dieser Lösung wird noch etwas Thiosulfat zugesetzt, um elementares Jod zum Jodid zu reduzieren

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ\,.$$

Es ist darauf zu achten, daß sich die Ätherphase oben befindet. Unter Umständen muß während der Extraktionen noch etwas Äther zugesetzt werden. Man vereinigt die wäßrigen Phasen und schüttelt zur Entfernung der im Wasser gelösten

Äthyljodidanteile mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff aus. Den wäßrigen Extrakt säuert man in einem Becherglas mit 1 n HNO_3 an. Die Lösung wird kurz aufgekocht (Zerstörung des überschüssigen Thiosulfats) und das Jodid mit Silbernitrat (tropfenweise zugeben) bei etwa 95 °C gefällt. Ein großer $AgNO_3$-Überschuß ist zu vermeiden. Zur Bildung eines gut filtrierbaren Niederschlages erwärmt man noch ein paar Minuten. Die Lösung wird abgekühlt, filtriert, getrocknet (Äther) und der Niederschlag auf dem Filter mit einem Zählrohr gemessen. Man verfolgt den Aktivitätsabfall, extrapoliert die Zählrate auf das Bestrahlungsende und ermittelt die Halbwertszeit des ^{128}J graphisch. Zur Bestimmung der im Äthyljodid verbliebenen ^{128}J-Aktivität wird ein Aliquot (1 ml) des Jodäthyls in 20 ml 60%igem Alkohol gelöst und mit 1 ml verdünnter alkoholischer KOH erwärmt. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter HNO_3 an und fällt die Jodionen mit $AgNO_3$ als AgJ aus. Die Zählrate des Niederschlages soll ebenfalls gemessen und auf das Bestrahlungsende extrapoliert werden.

Der Versuch kann in der Weise abgeändert werden, daß man die AgJ-Niederschläge abzentrifugiert und die Aktivitäten mittels eines Bohrlochszintillationszählers bestimmt. Anstelle der AgJ-Fällungen können die einzelnen Lösungen bzw. aliquoten Teile direkt im Flüssigkeitszählrohr gemessen werden.

19.1.5. Beispiel

15 ml Äthyljodid wurden mit einer 500 mg Ra/Be-Quelle 2 Stunden lang bestrahlt. Abb. 182 zeigt die Ergebnisse, die mittels Bohrlochkristall erzielt wurden.

Abb. 182
Aktivitätsabfall des Jod-128
I Abfall des ionogenen ^{128}J,
II Abfall des organisch gebundenen ^{128}J

Unter der Voraussetzung, daß in der Zeit zwischen Bestrahlungsende und Extraktion des J^- kein weiterer Austausch erfolgte, lagen bei Bestrahlungsende 68% der Jodaktivität in ionogener Bindung und 32% organisch gebunden (C_2H_5J) vor.

19.2. Abtrennung von radioaktivem MnO_2 aus mit thermischen Neutronen aktiviertem $KMnO_4$

19.2.1. Aufgabenstellung

Es soll das bei der Neutronenbestrahlung von siebenwertigem Mangan ($KMnO_4$) gebildete vierwertige (MnO_2) abgetrennt und das Verhältnis der +7wertigen zur +4wertigen ^{56}Mn-Aktivität bestimmt werden. Man ermittle die Halbwertszeit des ^{56}Mn.

19.2.2. Grundlagen

Wie bereits beschrieben, können organische Moleküle durch Rückstoßkerne substituiert werden. So erhält man bei der Neutronenbestrahlung von CH_3J etwa 11% CH_2J_2. Es können aber nicht nur H-Atome, sondern ganze Molekülgruppen durch Rückstoßatome ersetzt werden. Daß solche Reaktionen direkt zur Synthese radioaktiv markierter Substanzen mit hoher spezifischer Aktivität geeignet sind, zeigt die Herstellung von aktivem Dibrommethan (CH_2Br_2) durch Neutronenbestrahlung von Bromessigsäure (CH_2Br—COOH).

Die Retention hängt von der Molekülstruktur und in starkem Maße vom Aggregatzustand, in dem sich der zu aktivierende Stoff befindet, ab. Sie steigt in den meisten Fällen vom gasförmigen über den flüssigen zum festen Zustand rasch an. So fand man in flüssigem Äthylbromid 75% der Bromaktivität organisch gebunden, während in der Gasphase nur 4,5% der Aktivität als Äthylbromid vorlagen.

Allgemeingültige Zusammenhänge zwischen Retention, Molekülstruktur und Aggregatzustand konnten bisher nicht aufgefunden werden.

In festen Stoffen gelangt ein durch (n, γ)-Prozeß gebildetes Rückstoßatom von ca. 100 eV nach etwa 8—9 vorzugsweise elastischen Stößen mit gleichschweren Atomen seiner Umgebung in das thermische Gleichgewicht. Da die Gitterenergie in Ionenkristallen etwa 10 eV, in Molekülkristallen 0,1 eV beträgt, reicht die kinetische Energie von 100 eV dazu aus, 10 bzw. 1000 Gitterbausteine auf die Dauer von etwa 10^{-11} s zu „überhitzen". Die durch den Kernrückstoß eingeleiteten chemischen Vorgänge können nicht zu Ende ablaufen und werden „eingefroren". Dadurch entstehen „thermische Störbereiche" („thermal spikes") im Gitter [18]. Diese können z. B. durch Erwärmen „ausgeheilt" („annealing") werden. Nach dem Modell der heißen Zone („hot zone" oder „hot spot") werden in der „überhitzten" Zone die Moleküle verzerrt, deformiert bzw. die Bindungen gelockert. Der Ausheilungsprozeß ist praktisch eine Fortführung der „eingefrorenen" Reaktion, was in vielen Fällen — weil die Bindung nicht völlig getrennt war — zur stereospezifischen Rückbildung der Ausgangsmoleküle führt und damit die Retention erhöht.

Aus dem Bereich der anorganischen Chemie, speziell der Oxyanionen, ist von Libby [19] besonders eingehend das Verhalten des Mangans im $KMnO_4$ beim Neutroneneinfang studiert worden.

Wird Mangan mit thermischen Neutronen bestrahlt, so bildet sich ^{56}Mn, das durch β-Zerfall in stabiles Eisen übergeht:

$$^{55}Mn(n, \gamma) \longrightarrow {}^{56}Mn \xrightarrow[2,6\,h]{\beta^-} {}^{56}Fe \text{ (stabil)}.$$

Nimmt man an, daß die Bindungsenergie des Neutrons (ca. 8 MeV) durch γ-Quanten von 2 MeV abgegeben wird, so berechnet sich der Rückstoß des ^{56}Mn-Atoms zu

$$E_R = \frac{4}{1862 \cdot 56} = 3{,}83 \cdot 10^{-5}\,\text{MeV} = 38{,}3\,\text{eV}.$$

Bei der Neutronenbestrahlung von $KMnO_4$ findet man je nach pH-Wert einen Teil der durch (n, γ)-Prozeß gebildeten ^{56}Mn-Aktivität als MnO_2 wieder. Nach dem Libbyschen „Permanganat-Modell" verlieren die Permanganationen Sauerstoffionen unter Bildung folgender Fragmente:

$$^{55}MnO_4^- \;(n, \gamma) \begin{cases} \xrightarrow{O^{2-}} {}^{56}MnO_3^+ \\ \xrightarrow{2\,O^{2-}} {}^{56}MnO_2^{3+} \\ \xrightarrow{3\,O^{2-}} {}^{56}MnO^{5+} \\ \xrightarrow{4\,O^{2-}} {}^{56}Mn^{7+} \end{cases}$$

Dabei entstehen hauptsächlich MnO_3^+-Ionen. Beim Rückstoßprozeß sollte das Mangan zunächst im +7wertigen Zustand verbleiben. In Kontakt mit dem Lösungsmittel (H_2O) werden die MnO_3^+-Ionen in thermischen Reaktionen entweder reduziert oder gehen durch Hydratation wieder in MnO_4^--Ionen über. In saurem oder neutralem Medium sind Reduktionsvorgänge vorherrschend, wobei Manganionen niederer Oxydationsstufen gebildet werden, z. B.

$$4\,MnO_3^+ + 2\,H_2O \rightarrow 4\,MnO_2 + 3\,O_2 + 4\,H^+.$$

Die bevorzugten Reaktionen im alkalischen Gebiet sind vom Typ

$$MnO_3^+ + OH^- \rightarrow MnO_4^- + H^+$$

oder

$$MnO_3^+ + H_2O \rightarrow MnO_4^- + 2\,H^+.$$

Von Green, Harbottle und Maddock [20] wurden diese Vorstellungen dahingehend erweitert, daß die Retention um so geringer ist, je stärker oxydierend die gebildeten Fragmente wirken und je höher das Oxydationspotential der Ausgangssubstanzen ist, was sich auch in der Praxis bestätigt hat.

Wird festes $KMnO_4$ bestrahlt, so findet man etwa 30% der Aktivität im Permanganatanteil und etwa 30% in reduzierter Form. Die restlichen 40% liegen zunächst im siebenwertigen Zustand vor, verhalten sich aber nach dem Auflösen wie in einer gleichartigen Lösung während der Bestrahlung.

Während beim pH 12 (Abb. 183) die Mn-Rückstoßkerne nahezu 100%ig wieder als Permanganationen vorliegen, geht ihre Rückbildung mit fallendem pH sehr schnell zurück und erreicht zwischen pH 8 und 2 einen nahezu konstanten Wert von etwa 7%. Der leichte Anstieg im stärker sauren Gebiet wird durch Austauschreaktionen zwischen MnO_3^+ und inaktiven MnO_4^+-Ionen hervorgerufen.

Abb. 183
$^{56}MnO_4^-$-Gehalt neutronenbestrahlter Permanganatproben in Abhängigkeit vom pH-Wert
I Bestrahlung in wäßriger Lösung, II Bestrahlung in kristalliner Form

19.2.3. Zubehör

Bestrahlte $KMnO_4$-Proben
$MnO(OH)_2$-Träger (frisch herzustellen)
Alkohol
1 n H_2SO_4
1 n Natronlauge
verdünnte $KMnO_4$-Lösung (1 mg $KMnO_4$/ml)
Wittscher Topf
Nutsche mit 2 Spannfedern
Filter (hart)
Bechergläser (100 ml)
Bechergläser (50 ml)
Meßzylinder (25 ml)
komplette Meßanordnung

19.2.4. Arbeitsanleitung

Es sollen 500 mg feingepulvertes $KMnO_4$ und eine nahezu gesättigte $KMnO_4$-Lösung (pH 8) mit einer Ra/Be-Neutronenquelle aktiviert werden.

19.2.4.1. MnO_2-Abtrennung aus der $KMnO_4$-Lösung (pH 8): Man versetzt die Lösung mit sehr wenig (5—10 mg) frisch hergestellter $MnO(OH)_2$-Trägersubstanz und rührt gut um (nicht erwärmen!). Der $MnO(OH)_2$-Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Man trocknet das Filter und ermittelt die Aktivität (Zählrate) des $MnO(OH)_2$-Niederschlages. Man verfolge den Aktivitätsabfall, bestimme die Halbwertszeit und extrapoliere auf das Bestrahlungsende. Das Filtrat wird auf 30 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung der Permanganataktivität ist dem Filtrat ein aliquoter Teil (2—3 ml) zu entnehmen und in ein Becherglas zu bringen. Man gibt zur Reduktion der MnO_4^--Ionen 8 ml H_2O, 5 Tropfen 1 n NaOH und 3 Tropfen Äthylalkohol zu. Es wird zum Sieden erhitzt, wobei das sich bildende $MnO(OH)_2$

flockig ausfällt. Nun wird filtriert, gewaschen, getrocknet und der Niederschlag wie oben zur Messung gebracht. Man rechne anhand der gefundenen Aktivitäten (Zählraten) (bezogen auf das Bestrahlungsende bzw. auf den gleichen Zeitpunkt nach der Bestrahlung) den Anteil der als MnO_4^--Ionen vorliegenden Manganaktivität (in Prozent) aus.

19.2.4.2. MnO_2-Abtrennung aus festem Kaliumpermanganat: Die feste $KMnO_4$-Probe wird in ein 50-ml-Becherglas gegeben und in möglichst wenig mit verdünnter H_2SO_4 schwach angesäuertem Wasser (pH 2—3) gelöst. Man gibt wenig $MnO(OH)_2$-Träger zu und arbeitet, wie unter 19.2.4.1. beschrieben, weiter. Um die Fehler durch nachträgliche Reduktion der MnO_4^--Ionen an den Gefäßwänden durch organische Stoffe usw. möglichst klein zu halten, muß schnell und sauber gearbeitet werden!!

Die an den Glaswänden, Filtriereinrichtungen usw. haftenden Mangandioxidreste können gegebenenfalls mit schwefliger Säure aufgelöst, mit H_2O_2 in ammoniakalischer Lösung wieder in $MnO(OH)_2$ übergeführt und abfiltriert werden. Vergleiche die gefundenen Werte mit den Literaturangaben! Wodurch läßt sich der gegenüber den Literaturwerten meist zu hoch gefundene $^{56}MnO_2$-Anteil erklären?

19.2.5. *Ergänzungen*

19.2.5.1. Herstellung des $MnO(OH)_2$-Trägers: Die Trägersubstanz kann entweder durch Zugabe einer $MnSO_4$-Lösung zu einer $KMnO_4$-Lösung in der Wärme oder durch Oxydation einer alkalischen Mn^{++}-Lösung mit H_2O_2 hergestellt werden. Schließlich läßt sich eine $KMnO_4$-Lösung mit wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge und Alkohol in der Siedehitze zu $MnO(OH)_2$ reduzieren.

19.2.5.2. Messung mit dem Flüssigkeitszählrohr: Werden die Aktivitätsmessungen im Flüssigkeitszählrohr durchgeführt, so kann man die $MnO(OH)_2$-Niederschläge bzw. das $KMnO_4$ mit verdünnter H_2SO_4 und H_2O_2 lösen und nach entsprechender Verdünnung im Flüssigkeitszählrohr messen:

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{++} + 5\,O_2 + 8\,H_2O.$$

19.2.6. *Beispiel*

Bestrahlt wurden 0,5 g $KMnO_4$ (fest) und 10 ml einer wäßrigen Permanganatlösung (50 mg/ml) vom pH 8. Die bestrahlten $KMnO_4$-Kristalle wurden in 10 ml angesäuertem Wasser (pH 2) aufgelöst. Unter Einhaltung der Arbeitsanleitung 19.2.4. ergaben sich folgende Abfallkurven (Abb. 184).

In der wäßrigen $KMnO_4$-Lösung war das Verhältnis $Mn^{4+}/Mn^{7+} = 80\%/20\% = 4:1$.

Das feste Permanganat zeigte ein Mn^{4+}/Mn^{7+}-Verhältnis von $60\%/40\% = 3:2$.

Abb. 184 Mangan-56-Abfallkurven
I $^{56}Mn^{4+}$-Aktivität der Kaliumpermanganatlösung, II $^{56}Mn^{4+}$-Aktivität der festen $KMnO_4$, III $^{56}Mn^{7+}$-Aktivität der festen $KMnO_4$, IV $^{56}Mn^{7+}$-Aktivität der $KMnO_4$-Lösung

Literatur

[1] Szilard, L., and T. A. Chalmers: Nature [London] **134** (1934) 462.
[2] Amaldi, E., O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti and E. Segré: Proc. Roy. Soc. [London] **A 149** (1935) 522.
[3] Libby, W. F.: J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2523.
[4] Haissinsky, M.: La Chimie Nucléaire et ses Applications. Paris 1957, p. 415–418.
[5] Rowland, F. S., J. K. Lee, B. Musgrave and R. M. White: Chemical effects of nuclear transformations, Vol. 2. Vienna IAEA 1961, p. 67.
[6] Wolfgang, R., in G. Porter: Progress in reaction kinetics, Vol. 3. Oxford 1965, p. 97–169.
[7] Stöcklin, G.: Nukleonik **8** (1966) H. 7, S. 410–423.
[8] Wolf, A. P., in V. Gold: Advances in physical organic chemistry, Vol. 2. London 1964, p. 201–277.
[9] Baumgärtner, F., und P. Reichold: Chemical effects of nuclear transformations, Vol. 2. Vienna IAEA 1961, p. 319.
[10] Baumgärtner, F., und A. Schön: Radiochim. Acta **3** (1964) 141.
[11] Baumgärtner, F.: Chemical effects of nuclear transformation, Vol. 2. Vienna IAEA 1965, p. 507.
[12] Herr, W., G. Stöcklin und F. Schmidt: Z. Naturforsch. **14b** (1959) 693.
[13] Fox, M. S., und W. F. Libby: J. chem. Phys. **20** (1952) 487.
[14] Willard, J. E.: Annu. Rev. nuclear Sci. **3** (1953) 193.
[15] Estrup, P. J., und R. Wolfgang: J. Amer. chem. Soc. **82** (1960) 2661.
[16] Wolfgang, R.: J. chem. Physics **39** (1963) 2983.
[17] Milman, M.: Radiochim. Acta **2** (1964) 164.
[18] Harbottle, G., und N. Sutin: J. phys. Chem. **62** (1958) 1344.
[19] Libby, W.: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 1930.
[20] Green, J. H., G. Harbottle und G. Maddock: Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 1413.

20. GRUPPE
ISOMERENTRENNUNG
CHEMISCHE WIRKUNG BEIM RADIOAKTIVEN ZERFALL

Einführung

In der 19. Gruppe wurde der mechanische Rückstoß bei Kernreaktionen betrachtet. Beim radioaktiven Zerfall (wir rechnen Isomerenübergänge dazu) erleidet der Kern ebenfalls einen Rückstoß.

Natürlich ist der Kernrückstoß um so größer, je leichter der Kern und je schwerer das emittierte Teilchen ist. Die Rückstoßenergie (E_R) läßt sich nach dem Impulssatz berechnen und beträgt beim α-Zerfall

$$E_R = \frac{m_0}{M} E_\alpha . \tag{20.1}$$

Für Polonium-210 (RaF) mit $E_\alpha = 5{,}4$ MeV beträgt die Kernrückstoßenergie danach 102,8 keV.

Der β-Rückstoß läßt sich nach folgender Gleichung berechnen [1]:

$$E_R = \frac{E_\beta^2 + 2\, E_\beta\, m_0\, c^2}{2\, M c^2} . \tag{20.2}$$

$E_{\alpha,\beta}$ = Teilchenenergie;
m_0 = Ruhemasse des Teilchens;
M = Masse des zerfallenden Kerns;
E_R = Rückstoßenergie;
c = Lichtgeschwindigkeit.

Wenn man bedenkt, daß die Bindungsenergie der kovalenten chemischen Bindungen in der Größenordnung von 2—6 eV liegt, dann besitzt der α-Rückstoßkern ein Vielfaches dieser Energie. Die Reichweite der α-Rückstoßkerne beträgt z. B. in Luft bis zu 0,2 mm. Durch Anbringen einer „Auffängerplatte" an einem flächenhaften α-Präparat können solche Rückstoßkerne aufgefangen (abgetrennt) werden. Auf diese Weise wurde das radioaktive Folgeprodukt des ThC(^{212}Bi), das ThC″(^{208}Tl), teilweise isoliert und anhand seiner β-Strahlung nachgewiesen [2].

Beim β-Zerfall besitzt das Rückstoßatom keine einheitliche Energie, weil sich die freiwerdende Energie auf das β-Teilchen, das Neutrino und den Rückstoßkern verteilt. Weiterhin gehen noch die Winkelbeziehungen zwischen Neutrino und β-Teilchen in die Rechnung ein. Die β-Rückstoßenergie ist viel kleiner als die des α-Zerfalls. Sie liegt etwa in der Größenordnung der chemischen Bindungsenergie, kann jedoch kleiner sein, so daß ein Bindungsbruch nicht eintritt. Formal müßte sich beim β-Zerfall die Oxydationszahl um 1 ändern. In der Praxis findet man aber Oxydations- und Reduktionsprodukte. So entsteht beim β-Zerfall von $^{51}MnO_4^-$ sowohl $^{51}CrO_4^{2-}$ als auch $^{51}Cr^{3+}$, was bei radiochemischen Arbeiten zu beachten ist. Die Bedeutung der chemischen Wirkung beim β-Zerfall ist relativ

gering; solche Reaktionen haben lediglich in der Gasphase (siehe Gruppe 19) größeres Interesse erlangt. Zunächst sollen einige wichtige Begriffe kurz erläutert werden, die für das Verständnis des folgenden nützlich sind.

Unter Isotopen versteht man Atome eines Elementes, die alle die gleiche Ordnungszahl (Protonenzahl) Z haben, sich aber in der Massenzahl voneinander unterscheiden ($^{127}_{52}$Te, $^{128}_{52}$Te, $^{129}_{52}$Te, $^{130}_{52}$Te usw.): $Z =$ konst. Elemente mit gleicher Massenzahl A, aber unterschiedlicher Protonenzahl, nennt man Isobare ($^{204}_{82}$Pb und $^{204}_{80}$Hg; $^{130}_{52}$Te und $^{130}_{53}$J): $A =$ konst. Haben Atome gleiche Anzahl Neutronen, aber verschiedene Massenzahlen und verschiedene Protonenzahlen, so spricht man von Isotonen ($^{30}_{14}$Si, $^{31}_{15}$P, $^{33}_{16}$S): $A - Z =$ konst. Isodiaphere Kerne sind solche Kerne, die der Gleichung $A - 2Z =$ konst. gehorchen ($^{30}_{14}$Si, $^{32}_{15}$P, $^{34}_{16}$S).

Unter den radioaktiven Atomarten gibt es eine Reihe von Kernen mit gleicher Ordnungs- und gleicher Massenzahl. Sie können in einem oder mehreren angeregten Zuständen existieren und nach verschiedenen meßbaren Schemas in den Grundzustand übergehen. Man spricht dann von Kernisomerie oder isomeren Paaren ($A =$ konst., $Z =$ konst.). Der Übergang in den Grundzustand kann durch Emission von γ-Quanten oder Konversionselektronen erfolgen, wobei im Grundzustand nicht unbedingt ein Radionuklid vorliegen muß. Man kennt Fälle, in denen angeregte Zustände von stabilen Isotopen existieren (z. B. ^{204}Pb [68 min]; ^{115}In [4,5 h]). Der Isomerenübergang kann auch durch β^+-Emission oder K-Einfang erfolgen. Dann entsteht allerdings ein anderer Kern [2].

Zur Kennzeichnung des angeregten Zustandes soll ein m verwendet werden, z. B.

$$^{113m}\text{In} \rightarrow {}^{113}\text{In}.$$

Wir sahen in den Versuchen der Gruppe 19, daß die Kernrückstoßenergie bei einem (n, γ)-Prozeß ausreicht, chemische Bindungen zu sprengen, was andererseits die Abtrennung von Substanzen mit hohen spezifischen Aktivitäten erlaubt. Es ist daher sehr interessant, die Möglichkeiten der Isomerentrennung unter diesen Aspekten näher zu betrachten.

81Se* 57,0 min
81Se 17,5 min
β⁻ 1,38
81Br

Abb. 185 Selen-81-Zerfallsschema

Die beim Isomerenübergang abgegebene Energie liegt in der Größenordnung von keV und entspricht derjenigen thermischer Stöße. So geht beispielsweise ^{81m}Se mit der Halbwertszeit $t_{1/2} = 57$ min unter γ-Quantenemission (0,103 MeV) in den Grundzustand über (Abb. 185). Ein γ-Quant der Energie E_γ erzeugt einen Rückstoß von

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2 \cdot 931 \cdot A} = \frac{(0{,}103)^2}{1862 \cdot 81}\,\text{MeV} = 0{,}071\ \text{eV}$$

(vgl. 19. Gruppe). Diese Energie ist im Vergleich zur Bindungsenergie viel zu klein, um eine Sprengung der Bindung zu ermöglichen. Im Falle des ^{81}Se ist die γ-Strahlung stark konvertiert. Erfolgt die Konversion in der K-Schale, so berechnet sich die Energie E_e des Konversionselektrons in der folgenden Weise:

$$E_e = E_\gamma - E_K,$$

wobei E_K die Ablösearbeit des Elektrons ist.

Die K-Schalen-Konversion erzeugt dann einen Rückstoß E_R:

$$E_R = (E_\gamma - E_K)\frac{m}{A} = (0{,}103 - 0{,}012)\,\frac{0{,}000549}{81}\,\text{MeV} = 0{,}62\ \text{eV}$$

mit m = Masse des Elektrons und A = Masse des Kernes.

Auch diese Rückstoßenergie reicht nicht zur Sprengung der Molekülbindung (2—6 eV) aus. Dennoch können, wie das Experiment zeigt, die chemischen Bindungen gelöst werden. Es erhebt sich nun die Frage, auf welche Weise die molekulare Bindung zerstört wird, wenn der Rückstoß nicht dazu ausreicht. Cooper [3] konnte einen Mechanismus finden, nach dem die Sprengung der chemischen Bindung, unabhängig vom γ-Rückstoß des Atoms, durch die Vorgänge bei der inneren Konversion oder beim K-Einfang möglich ist. Schematisch lassen sich die Vorgänge in folgender Weise erklären:

Das den Kern verlassende γ-Quant wird in der Elektronenhülle (K-Schale) desselben Atoms konvertiert. Es gibt einen Teil seiner Energie an ein Elektron dieser inneren Schale ab. Dieses Elektron verläßt als Konversionselektron die Atomhülle. Durch Kaskadensprünge werden die inneren Elektronenschalen wieder aufgefüllt. Diese Elektronensprünge von einer äußeren auf eine innere Schale sind von Röntgenstrahlen begleitet. Diese können ihrerseits der inneren Konversion ähnliche Prozesse auslösen und ein oder auch mehrere Außenelektronen aus dem Elektronenverband des Atoms herausreißen. In einem solchen Fall (Auger-Effekt) wird anstelle der Röntgenstrahlung ein Elektron (Auger-Elektron) ausgesandt. Jedes emittierte Elektron kann eine ganze Serie von den eben für die K-Schale beschriebenen Vorgängen auslösen. Auf diese Weise können mehrere Valenzelektronen verlorengehen, was zu Wertigkeitsänderungen und mehrfach positiv geladenen Kernen führt, so daß durch Coulombsche Abstoßung die Bindung gelöst werden kann. So hat man beim $^{80m}Br \rightarrow {}^{80}Br$-Übergang Ionen mit einer Ladung bis zu +10 beobachtet [3], [4].

Man ist in der Lage, durch relativ einfache chemische Operationen Isomerentrennungen, wie sie hier am Beispiel des Broms und Tellurs gezeigt werden, durchzuführen. Auf diese Weise läßt sich u. a. feststellen, welche Halbwertszeit dem angeregten und welche dem Grundzustand eines isomeren Paares zuzuordnen ist. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bei Arbeiten mit Leitisotopen, die Isomerie zeigen, Störungen des normalen Reaktionsablaufes eintreten können.

20.1. Brom-80-Isomerentrennung

20.1.1. Aufgabenstellung

20.1.1.1. Abtrennung des 18-Minuten-^{80}Br von seinem 4,4-Stunden-Isomeren durch Extraktion mit KBr-Lösung.

20.1.1.2. Zeige, daß einige Zeit nach der Extraktion der aktiven Bromionen sich wieder neue extrahierbare Br-Aktivität gebildet hat.

20.1.1.3. Halbwertszeitbestimmung der Aktivitäten in den einzelnen Extrakten und graphische Darstellung der Abfallskurven.

20.1.1.4. Graphische Analyse der Aktivitäten aus der ersten Extraktion.

20.1.2. Grundlagen

Das in der Natur vorkommende Brom besteht aus zwei Isotopen mit den Massenzahlen 79 und 81. Bestrahlt man es mit langsamen Neutronen, so bilden sich Brom-82 und zwei isomere Brom-80-Kerne:

$$^{79}\mathrm{Br} + \mathrm{n} \begin{cases} \nearrow \ ^{80\mathrm{m}}\mathrm{Br} \quad (t_{1/2} = 4{,}4\ \mathrm{h}) \\ \qquad \downarrow \\ \searrow \ ^{80}\mathrm{Br} \quad (t_{1/2} = 18\ \mathrm{min}) \end{cases}$$

$$^{81}\mathrm{Br} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{82}\mathrm{Br} \qquad (t_{1/2} = 36\ \mathrm{h}).$$

Beim Neutroneneinfang geht allgemein der Kern in einen hochangeregten Zwischenkern über. Diese Anregungsenergie, die etwa der Bindungsenergie des eingefangenen Neutrons (ca. 8 MeV) entspricht, wird dann sehr schnell durch γ-Emission abgegeben. Der Übergang in den Grundzustand kann je nach Anzahl und Energie der γ-Quanten über verschiedene Energieniveaus erfolgen. Es kann vorkommen, daß eines dieser Energieniveaus metastabil ist. Der Kern bleibt dann verhältnismäßig lange auf diesem Niveau. Erfolgt der Übergang in den Grundzustand nach einer meßbaren Halbwertszeit, dann hat man es mit isomeren Paaren zu tun, d. h., das metastabile Energieniveau ist zugleich das Niveau des angeregten Isomeren. Fängt ein stabiler ^{79}Br-Kern ein langsames Neutron ein, dann entsteht ein hochangeregter ^{80}Br-Zwischenkern. Dieser kann — neben einem direkten Übergang in den Grundzustand — nach der Emission von zwei γ-Quanten auf ein metastabiles Energieniveau übergehen. Dieses metastabile Niveau liegt 85,9 keV über dem Grundzustand und stellt das Energieniveau des angeregten $^{80\mathrm{m}}$Br-Kerns dar. Der angeregte $^{80\mathrm{m}}$Br-Kern geht in 2 Abschnitten (Abb. 186)

Abb. 186 Brom-80-Zerfallsschema

durch γ-Emission in den Grundzustand des ^{80}Br über. Dieses wiederum zerfällt mit einer Halbwertszeit von 18 min unter Emission von β-Teilchen.

Beim Übergang des $^{80\mathrm{m}}$Br-Kernes auf ein Zwischenniveau wird eine praktisch gänzlich konvertierte γ-Strahlung von 0,0489 MeV emittiert. Erst danach geht

der Kern wiederum durch γ-Emission (nichtkonvertiert 0,037 MeV) in den ^{80}Br-Grundzustand über. Wir sahen bereits, daß ganz allgemein die Kernrückstoßenergie einer 100% konvertierten γ-Strahlung etwa 10mal so groß ist wie der normale γ-Rückstoß von gleicher Energie. Im Falle einer K-Schalenkonversion bei Übergang in den Zwischenzustand ergibt sich als Rückstoßenergie

$$E_R = (E - E_K)\frac{M}{A} = (0{,}0489 - 0{,}012)\frac{0{,}000549}{80} = 0{,}25 \text{ eV},$$

die nicht zur Spaltung der C—Br-Bindung ausreicht.

Die Bromisomerentrennung ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. So gelang es Hamil und Joung [5] nachzuweisen, daß im gasförmigen Methylbromid alle $^{80m}Br \rightarrow {}^{80}Br$-Übergänge die CH_3—Br-Bindung lösen. Generell hängt die Trennausbeute von verschiedenen Faktoren ab (Art der Moleküle, Extraktionsmittel, Phase, in der die Reaktion abläuft, usw.). Die Trennung der Isomeren läßt sich auch elektrochemisch mit Ag-Elektroden [6] durchführen.

20.1.3. *Zubehör*

Brombenzol
n/50 KBr-Lösung
Äther
verdünnte HNO_3
$AgNO_3$-Lösung
Nutsche
Scheidetrichter (100 ml)
Bechergläser (100 ml)
Filter
komplette Meßanordnung

20.1.4. *Arbeitsanleitung*

Etwa 50 ml Brombenzol bestrahlt man mit thermischen Neutronen. Die Bestrahlungsdauer sowie die Menge des eingesetzten Brombenzols hängt von der Neutronenflußdichte ab. Mit den gewöhnlichen Ra/Be-Quellen $< 10^4$ n/cm^2 s sollte die Bestrahlungszeit nicht unter 10 Stunden liegen. Das aktivierte Brombenzol wird quantitativ in einen Scheidetrichter gebracht und in Äther gelöst. Nun schüttelt man dreimal mit 15—40 ml einer n/50 KBr-Lösung aus. Die Ätherschicht enthält das Brombenzol. Sollten während der Arbeitsgänge Teile der organischen Phase nach unten sinken, so muß noch etwas Äther zugegeben werden. Die vereinigten wäßrigen Extrakte werden zur Entfernung von Brombenzolresten mit 20 ml Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird verworfen. Nun säuert man mit verdünnter HNO_3 an und fällt in der Wärme (etwa 80 °C) das Brom mit $AgNO_3$-Lösung als AgBr aus. Der Niederschlag wird abgesaugt bzw. abfiltriert, gewaschen, mit etwas Alkohol und Äther getrocknet und zur Messung gebracht. Der Aktivitätsabfall wird etwa 45 min verfolgt. Durch die erste Extraktion wird die bei der (n, γ)-Reaktion entstandene nichtorganisch gebundene Aktivität entfernt. Etwa 1 Stunde nach der ersten Extraktion wird

die Brombenzollösung erneut mit KBr-Lösung ausgeschüttelt. Dabei ist genau, wie oben beschrieben, zu verfahren, das Brom als AgBr zu fällen und der Aktivitätsabfall 45 min lang zu verfolgen.

Nach einer weiteren Stunde wird derselbe Arbeitsgang noch ein drittes Mal durchgeführt.

Mit Ausnahme der ersten Abtrennung erfolgt der Aktivitätsabfall mit einer Halbwertszeit von 18 min. Es wird also nur das 18-Minuten-Brom, das sich durch Isomerenzerfall aus dem angeregten 4,4-Stunden-Brom gebildet hat, abgetrennt (Kurven zeichnen).

Welche Komponenten befinden sich im AgBr-Niederschlag der ersten Extraktion?

20.1.5. Beispiel

15 ml C_6H_5Br wurden 12 Stunden lang mit einer 500-mg-Ra/Be-Quelle bestrahlt. Das Brombenzol wurde in 50 ml Äther gelöst und 3mal in der beschriebenen Weise mit je 15 ml der verdünnten KBr-Lösung ausgeschüttelt.

Die Zeitangaben beziehen sich auf den Zeitpunkt der einzelnen Extraktionen ($t = 0$).

Die Ergebnisse sind in Abb. 187 dargestellt. Während der Aktivitätsabfall der ersten Extraktion keiner einheitlichen Halbwertszeit folgt, zeigen die beiden anderen Abfallkurven Halbwertszeiten von 18 min. Dem Grundzustand des Brom-Isomerenpaares ist also $t_{1/2} = 18$ min zuzuordnen.

Abb. 187 Aktivitätsabfall der extrahierten ^{80}Br-Aktivität

20.2. Tellur-Isomerentrennung

20.2.1. Aufgabenstellung

Die Isomeren des Tellurs (^{127}Te und ^{129}Te) sind chemisch zu trennen.

Man führe mehrere Isomerentrennungen zu bestimmten Zeiten ($t = 30$ min bis $t = 60$ h) nach der Oxydation zum Te(VI) durch, verfolge den Aktivitätsabfall

und ermittle graphisch die Halbwertszeiten sowie das Verhältnis der Zählraten von ^{127}Te und ^{129}Te. Der Aktivitätsanstieg der Te(VI)-Lösung und die relative Trennausbeute sind zu ermitteln.

20.2.2. Grundlagen

Beim Isomerenzerfall tritt nur dann eine Wertigkeits- oder Bindungsänderung ein, wenn die γ-Quanten in der K- oder L-Schale konvertiert und dadurch oder durch Auger-Kaskaden die Kerne eine hohe elektronische Anregung oder Aufladung erfahren. Dadurch ändert sich der ursprüngliche Bindungszustand, und es treten Folgereaktionen ein.

Den experimentellen Beweis dafür lieferten SEABORG, FRIEDLÄNDER und KENNEDY [7]. Sie brachten gasförmiges Tellurdiäthyl (^{127m}Te, ^{129m}Te) in Glasampullen und fanden an den Glaswänden Telluraktivitäten in anorganischer Bindungsform, die den Grundzuständen der Te-Isomeren zuzuordnen sind. Die unter gleichen Bedingungen mit Zinkdiäthyl (^{69m}Zn) durchgeführten Versuche zeigten diese Erscheinungen nicht. Obwohl die γ-Energie des ^{69m}Zn (0,44 MeV) fast fünfmal so groß wie die des Tellurs ^{127m}Te (0,089 MeV) ist, wird die Zinkäthylbindung nicht zerstört. Dies kommt daher, daß die γ-Quanten des ^{127m}Te und ^{129m}Te stark konvertiert sind, während beim isomeren Übergang des ^{69m}Zn keine innere Konversion erfolgt. Diese Untersuchungen bringen auch den Beweis, daß die Sprengung der Molekülbindung (Wertigkeitsänderungen) beim Isomerenzerfall nicht durch mechanische Rückstoßeffekte erwirkt wird. Die Rückstoßenergie des ^{69m}Zn beträgt etwa 1,5 eV, die des ^{127m}Te 0,33 eV.

Bei der Neutronenbestrahlung von Tellur entstehen in der Hauptsache die Isotope ^{127}Te, ^{129}Te und ^{131}Te:

$$^{126}\mathrm{Te}(\mathrm{n},\gamma)\begin{cases} ^{127m}\mathrm{Te} \quad t_{1/2} = 105\ \mathrm{d}, \\ ^{127}\mathrm{Te} \xrightarrow[t_{1/2}\,=\,9{,}3\ \mathrm{h}]{\beta^-\,(0{,}7\ \mathrm{MeV})} {}^{127}\mathrm{J}\ (\mathrm{stabil}); \end{cases}$$

$$^{128}\mathrm{Te}(\mathrm{n},\gamma)\begin{cases} ^{129m}\mathrm{Te} \quad t_{1/2} = 33{,}5\ \mathrm{d}, \\ ^{129}\mathrm{Te} \xrightarrow[t_{1/2}\,=\,72\ \mathrm{min}]{\beta^-\,(1{,}5\ \mathrm{MeV})} {}^{129}\mathrm{J} \xrightarrow[t_{1/2}\ \mathrm{sehr\ groß}]{\beta^-} {}^{129}\mathrm{Xe}\ (\mathrm{stabil}); \end{cases}$$

$$^{130}\mathrm{Te}(\mathrm{n},\gamma)\begin{cases} ^{131m}\mathrm{Te} \quad t_{1/2} = 30\ \mathrm{h}, \\ ^{131}\mathrm{Te} \xrightarrow[t_{1/2}\,=\,25\ \mathrm{min}]{\beta^-} {}^{131}\mathrm{J} \xrightarrow[t_{1/2}\,=\,8{,}1\ \mathrm{d}]{\beta^-} {}^{131}\mathrm{Xe}\ (\mathrm{stabil}). \end{cases}$$

In der Regel werden ältere Präparate nur noch ^{127}Te und ^{129}Te enthalten, da das ^{131}Te schnell abklingt.

Wir sahen bereits früher (Gruppe 19), daß durch die (n,γ)-Reaktion nicht nur Kovalenzbindungen gelöst werden, sondern auch Wertigkeitsänderungen (MnO_4^- → MnO_2) der aktivierten Atome eintreten können. Diese Möglichkeit der Wertigkeitsänderung bei isomeren Übergängen bietet sich nach unseren bisherigen Betrachtungen geradezu an. Der durch die innere Konversion und den Auger-Effekt hervorgerufene Verlust an Valenzelektronen kann außer zum Austritt des Atoms aus einem Molekülverband in bestimmten Fällen auch zu Wertigkeits-

änderungen und zur Bildung eines anderen Moleküls führen [8]. Diese Tatsache stellt nicht nur ein interessantes Phänomen dar, sondern sie bildet die Grundlage zur chemischen Trennung bestimmter Isomerenpaare. Man oxydiert metastabiles, durch Neutronenbeschuß hergestelltes Tellur z. B. mit $KMnO_4$ zur Tellursäure H_6TeO_6. Als Folge des Isomerenüberganges geht das Telluratom vom +6wertigen in den +4wertigen Zustand über. Dabei bildet sich tellurige Säure:

$$H_6TeO_6 \rightarrow H_2TeO_3 + 2\,H_2O + O\,.$$

Die tellurige Säure kann ihrerseits wieder mit H_2S oder SO_2 zu elementarem Tellur reduziert werden. (Die Tellursäure wird unter diesen Bedingungen nicht mit ausgefällt!)

$$H_2TeO_3 + 2\,H_2S \rightarrow Te + 2\,S + 3\,H_2O \quad \text{oder}$$

$$H_2TeO_3 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow Te + 2\,H_2SO_4 + H_2O\,.$$

Auf diese Weise soll im folgenden Experiment die Te-Isomerentrennung durchgeführt werden.

20.2.3. Zubehör

Aktive Telluritlösung (0,02 μCi/ml)
 und 2 mg Telluritträger/ml
inaktive Telluritlösung (10 mg/ml)
0,2 n $KMnO_4$-Lösung
0,1 n Schwefelsäure
Hydrazinsulfatlösung (100 mg/ml)
H_2S-Entwicklungsapparatur
Bechergläser
Al-Absorberfolie (250 μm und 1,2 mm)
Fritten mit Zubehör
Filter (hart)
komplette Meßanordnung

20.2.4. Arbeitsanleitung

60 ml der aktiven Telluritlösung werden in der Kälte tropfenweise mit der 0,2 n $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Der Zeitpunkt wird als t_0 notiert.

Man gibt 10 ml (100 mg Na_2TeO_3) der Trägerlösung zu und entnimmt in bestimmten Abständen etwa nach 0,5; 1,0; 3,0; 6,0; 24,0; 36,0 h je 10 ml und fällt das Tellurit mit H_2S aus. Dazu wird ein H_2S-Strom etwa 5 min lang, bis das Tellur ausgeflockt und die Lösung klar ist, eingeleitet. Das Tellur wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, mit Äther getrocknet und unverzüglich zur Messung gebracht. Zweckmäßigerweise führt man alle Aktivitätsmessungen unter Verwendung einer 250-μm-Al-Absorberfolie durch. Dadurch werden Störungen der

Meßergebnisse durch die energiearmen Konversionselektronen vermieden. Der Aktivitätsabfall wird zunächst 3 Stunden verfolgt (6—10 Messungen). Nach etwa 10 Stunden ist die 72-min-β-Aktivität des ^{129}Te praktisch abgeklungen. Es werden noch einige Messungen (am nächsten Tag) durchgeführt, und das Verhältnis der Aktivitäten von ^{127}Te und ^{129}Te zur Zeit t_0 der Trennung wird graphisch ermittelt. Im Glockenzählrohr werden praktisch nur die β-Teilchen der Grundzustände gemessen. Unter der Voraussetzung, daß alle Telluratome des Grundzustandes in der vierwertigen Stufe vorliegen, läßt sich die Ausbeute der chemischen Trennung anhand der im Niederschlag und im Filtrat gemessenen Zählrate nach Extrapolation auf den Zeitpunkt t_0 ermitteln.

Dazu trennt man aus einem weiteren Aliquot die Te(IV)-Ionen auf gleiche Weise ab. Das Filtrat (Te(VI)-Ionen) wird schnell zum Sieden gebracht und durch Zugabe von ca. 0,5 Hydrazinsulfat das Tellur ausgefällt.

Die Reduktion gelingt meist nicht quantitativ, deshalb leitet man in die kalte Lösung noch kurz SO_2 bzw. H_2S ein. Der Niederschlag wird gut gewaschen, getrocknet und der Aktivitätsanstieg etwa 50 Stunden lang verfolgt.

Ergänzungen: Die Abtrennung der Te(IV)-Ionen mit Schwefelwasserstoff gelingt oft nicht quantitativ, da das ausfallende Tellur und der elementare Schwefel Tellurationen mitreißen. Man kann anstelle von H_2S schweflige Säure zur Reduktion verwenden! Die zur Verwendung kommende Tellurlösung soll mindestens 10 Tage (bis dahin ist ^{131}Te praktisch zerfallen), jedoch nicht mehr als 250 Tage alt sein. Das ^{127}Te besitzt eine β-Energie von maximal 0,7 MeV, während ^{129}Te β-Teilchen von maximal 1,48 MeV emittiert. Führt man eine bestimmte Meßreihe mit 1,2-mm-Al-Absorberfolie durch, so läßt sich die Halbwertszeit des ^{129}Te ermitteln.

Die Oxydation von Te-IV zu Te-VI mit $KMnO_4$ läßt sich auch in warmer Lösung vornehmen. Man gibt das Permanganat nur tropfenweise zu und wartet immer, bis das ausfallende $MnO(OH)_2$ restlos verschwunden ist. Gegen Ende der Reaktion kann noch etwas Trägersubstanz zugesetzt und oxydiert werden!

20.2.5. Beispiel

60 ml einer schwach schwefelsauren Radiotellur(IV)-Lösung wurden mit $KMnO_4$-Lösung oxydiert (t_0). Die Gesamtlösung haben wir in 6 gleiche Teile unterteilt und aus den verschiedenen aliquoten Teilen nach 0,5; 6; 10; 24; 48 und 72 Stunden (t_x) die beim Isomerenübergang entstehende Te^{4+}-Aktivität durch Einleiten von H_2S, wie beschrieben, ausgefällt und abgetrennt. Die Zählraten wurden mit einem Glockenzählrohr unter Verwendung einer 250-µm-Al-Absorberfolie ermittelt. Trägt man die für Tellur-127 und Tellur-129 zum Zeitpunkt t_0 ermittelten Zählraten gegen die Zeit auf, so erhält man die in Abb. 188 dargestellten Aktivitätsanstiegskurven. Die Anstiegskurven entsprechen, wie sich graphisch leicht nachweisen läßt, den Halbwertszeiten des ^{127}Te von 9,3 Stunden und des ^{129}Te von 72 Minuten.

Zur Bestimmung der relativen Trennausbeute wurde vom Aliquot 6 nach Gleichgewichtseinstellung die im vierwertigen Zustand vorliegende Te-Aktivität wie oben abgetrennt. Durch Reduktion der noch in Lösung vorhandenen Tellur-

Abb. 188 Anstieg der ^{127}Te- und ^{129}Te-Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit nach der Oxydation
I ^{127}Te-Anstieg, II ^{129}Te-Anstieg, III Abfallkurve des ^{129}Te, IV Abfallkurve des ^{127}Te

(VI)-Ionen wurde mit Hydrazinhydrochlorid der gesamte Rest des Te ausgefällt und gemessen. Folgende Zählraten konnten ermittelt werden:

Tellur IV-Anteil $z_1 = 10244\ \text{min}^{-1}$

Tellur VI-Anteil $z_2 = 2493\ \text{min}^{-1}$.

Die relative Trennausbeute beträgt 80,4%.

Literatur

[1] Wahl, A. C., and N. A. Bonner: Radioactivity Applied to Chemistry. New York 1951.
[2] Segré, E., und A. C. Helmholz: Rev. mod. Physics **21** (1949) 271.
[3] Wexler, S., and T. H. Davies: Physic. Rev. **88** (1952) 1203.
[4] Wexler, S., und G. R. Anderson: J. chem. Physics **33** (1960) 850.
[5] Hamil, W., and J. Joung: J. chem. Physics **17** (1949) 215.
[6] Capron, R. C., G. Stocking and M. van Meersche: Nature [London] **157** (1946) 806.
[7] Seaborg, G., G. Friedländer and Kennedy: J. Amer. Chem. Soc. **62** (1940) 1309.
[8] Starke, K.: Z. Physik **42** (1941) 184.

VI. KAPITEL
ANWENDUNG RADIOAKTIVER NUKLIDE IN DER CHEMISCHEN ANALYSE

21. GRUPPE
AKTIVIERUNGSANALYSE

Einführung [1]—[7]

Der ständig steigende Bedarf an hochreinen Stoffen z. B. in der Reaktor- oder Halbleitertechnik erfordert hochempfindliche Analysenmethoden, mit denen man den Einsatz und die Herstellung dieser Stoffe bequem kontrollieren bzw. überwachen kann. Die üblichen chemischen Analysenmethoden sind zum Nachweis von weniger als $10^{-8}\,\%$ einer Verunreinigung zu unempfindlich. Ihre Anwendung scheitert oft daran, daß die verwendeten Reagenzien einen höheren Blindwert haben, als die zu erfassende Spur eines Elementes ausmacht. Deshalb läßt sich gerade zur Spurenbestimmung die in vielen Fällen hochempfindliche Aktivierungsanalyse mit besonderem Vorteil einsetzen. Diese Methode beruht darauf, daß die zu bestimmenden Spurenverunreinigungen durch Kernreaktionen in ein Radionuklid übergeführt und dessen Aktivität quantitativ erfaßt wird. Von einer Vielzahl Kernreaktionen kommen für die Analyse praktisch nur Reaktionen mit Neutronen, Protonen, Deuteronen, Tritonen, α-Teilchen und Photonen in Frage. In Abb. 189 sind die Änderung der Ordnungszahl Z und der Massenzahl M für verschiedene Kernreaktionen zusammengestellt.

Abb. 189 Nuklide, die beim Beschuß eines bestimmten Atomkerns durch Teilchen oder γ-Quanten entstehen können

Zum Verständnis des Prinzips der Methode nehmen wir eine einheitliche Substanz mit reaktionsfähigen Kernen an, die für eine bestimmte Zeit einem Fluß von Neutronen oder geladenen Teilchen ausgesetzt wird. Die Bildung des Radionuklids N^* ist proportional der Neutronenflußdichte Φ, der Anzahl N der reaktionsfähigen Kerne und dem Wirkungs(Einfang)-querschnitt σ:

$$\frac{\mathrm{d}N^*}{\mathrm{d}t} = \Phi N \sigma .$$

Da man den während der Bestrahlung wieder zerfallenden Anteil des gebildeten Nuklids berücksichtigen muß, erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}N^*}{\mathrm{d}t} = \Phi\sigma N - \lambda N^*, \tag{21.2}$$

aus der man durch Integration nach der Zeit die nach der Bestrahlungszeit t vorliegenden r. a. Atome erhält:

$$N^* = \frac{\Phi\sigma N}{\lambda}(1 - \mathrm{e}^{-\lambda t}). \tag{21.3}$$

Die unmittelbar nach der Bestrahlung vorhandene Aktivität A beträgt

$$A = \lambda N^* = \Phi\sigma N(1 - \mathrm{e}^{-\lambda t}). \tag{21.4}$$

Nach Ablauf einer weiteren Zeit T beträgt die Aktivität

$$A_T = \Phi\sigma N \mathrm{e}^{-\lambda T}(1 - \mathrm{e}^{-\lambda t}). \tag{21.5}$$

Bei langer Bestrahlung wird $\mathrm{e}^{-\lambda t}$ vernachlässigbar klein, so daß eine konstante Summe

$$N^* = \frac{\Phi\sigma N}{\lambda} \tag{21.6}$$

der r. a. Atome gebildet und bei etwa 10 Halbwertszeiten (Abb. 190) die Sättigungsaktivität

$$A_\infty = \Phi\sigma N \tag{21.7}$$

erreicht wird. Der Wirkungsquerschnitt σ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der die Kernreaktion eintritt. Er wird in Barn (1 barn = 10^{-24} cm^2) angegeben, hat also die Dimension einer Fläche und entspricht in vielen Fällen dem geometrischen Querschnitt. Er kann jedoch in besonderen Fällen sehr viel größere Werte annehmen. Für geladene Teilchen ist σ meist viel kleiner als der geometrische Querschnitt.

Abb. 190 Erreichbare Aktivität in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

Nach den Gleichungen (21.4) bzw. (21.7) kann man, wenn Φ und σ bekannt sind und eine Absolutmessung der Aktivität erfolgt, die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Atome N berechnen. Da Absolutmessungen sehr schwierig sind und die Neutronenflußdichte sowie die Wirkungsquerschnitte meist nur sehr ungenau bekannt sind, wendet man die sogenannte „Absolutmethode" nur sehr selten an. Die Aktivierungsanalyse wird deshalb gewöhnlich nach Vergleichsmethoden durchgeführt. Dabei werden Eichproben mit bekanntem Gehalt des zu bestimmenden Elementes unter gleichen Bedingungen und möglichst

gleichzeitig mit der Analysenprobe bestrahlt und die erzeugten Aktivitäten miteinander verglichen. Es gilt dann die einfache Beziehung

$$\frac{G_x}{G_s} = \frac{z_x}{z_s} \tag{21.8}$$

mit

G_x = Menge des zu bestimmenden Stoffes;
z_x = Zählrate des zu bestimmenden Stoffes;
G_s = Menge des Standards;
z_s = Zählrate des Standards,

nach der die unbekannte Substanzmenge leicht zu ermitteln ist. Das weitaus wichtigste Teilchen zur Aktivierung ist das Neutron, das hauptsächlich durch (n, γ)-Prozesse von den zu bestimmenden Elementen eingefangen wird.

Wir wollen zunächst eine Einteilung der Neutronen nach ihrer Energie vornehmen, da die Neutronenenergie eine wichtige Rolle bei der Aktivierung spielt. Thermische Neutronen haben Energien bis zu 0,1 eV; im Mittel beträgt die Energie 0,025 eV, was einer Geschwindigkeit von ungefähr 2200 m/s entspricht. Das epithermische Gebiet liegt etwa zwischen 0,1 eV und 50 keV. Bei Energien bis 1 MeV spricht man von mittelschnellen und oberhalb 1 MeV von schnellen Neutronen (s. Abb. 191). Mit langsamen Neutronen bis ungefähr 50 keV treten

Abb. 191
Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes σ von der Energie

bis auf einige Ausnahmen, über die noch zu sprechen ist, (n, γ) und elastische Streuung (n, n)-Reaktionen ein. Mit zunehmender Neutronenenergie werden die (n, γ)-Prozesse seltener, und andere unelastische Streuungen überwiegen, bis schließlich bei $>$ 10 MeV (n, 2n)-Reaktionen in den Vordergrund treten. Für langsame Neutronen bis ungefähr 100 eV ist der Einfangquerschnitt der meisten Elemente proportional $1/v$, d.h., σ fällt mit steigender Geschwindigkeit der Neutronen ab. Allerdings gibt es für ganz bestimmte Neutronenenergien Resonanzstellen, bei denen σ beträchtliche Werte annehmen kann. Für schnelle Neutronen (über 3 MeV) bleibt der Einfangquerschnitt praktisch konstant. Allgemein werden für (n, p)- und (n, α)-Reaktionen höhere Neutronenenergien benötigt. Folgende Prozesse laufen jedoch, weil sie stark exotherm sind, schon mit langsamen Neutronen im Reaktor ab:

^{64}Zn(n, p)^{64}Cu(12,8 h) ^{68}Zn(n, α)^{65}Ni(2,56 h)
^{32}S(n, p)^{32}P(14,3 d) ^{34}S(n, α)^{31}Si(2,62 h)
^{35}Cl(n, p)^{35}S(87 d) ^{35}Cl(n, α)^{32}P(14,3 d)

Die meisten Reaktoren haben eine Neutronenflußdichte von 10^{11} bis 10^{14} thermische Neutronen/cm^2 s. Steht kein Reaktor zur Verfügung, so kann die Aktivierung mit Neutronenquellen erfolgen. Man unterscheidet prinzipiell drei Arten solcher Quellen:

1. Natürliche Neutronenquelle, der die Reaktion $^9Be(\alpha, n)^{12}C$ zugrunde liegt. Als α-Strahler werden Ra, Rn, Po und Pu verwandt. (Max. Neutronenflußdichte 10^5 n/cm^2 s.)
2. Photoneutronenquellen, bei denen mittels der harten γ-Strahlung von ^{226}Ra, ^{222}Rn, ^{124}Sb, ^{24}Na und ^{140}La nach der Reaktion $^9Be(\gamma, n)\, 2\, ^4He$ Photoneutronen mit einer Flußdichte von ungefähr 10^3 n/cm^2 s erreicht werden. Eine Flußdichte bis zu 10^6 n/cm^2 s erhält man mittels der Reaktion $^2D(\gamma, n)^1H$.
3. Die künstlichen Neutronenquellen (Neutronengeneratoren) gewinnen immer mehr an Bedeutung, da sie oft sehr klein und transportabel sind. Mit ihnen können Neutronenflußdichten bis zu 10^{10} n/cm^2 s erzeugt werden.

Reaktionen mit geladenen Teilchen haben dort Bedeutung, wo zur Neutronenaktivierung keine geeignete Ausgangssubstanz vorhanden ist oder wo keine geeigneten Radionuklide, z. B. wegen zu kurzer Halbwertszeit oder zu geringem σ der Ausgangsstoffe, entstehen. Will man z. B. den Mg-Gehalt einer Substanz bestimmen, so lassen sich die Reaktionen $^{26}Mg(d, \alpha)\, ^{24}Na$ und $^{24}Mg(d, \alpha)^{22}Na$ verwenden, die sehr empfindlich sind. Eine direkte (n, γ)-Reaktion ist nicht möglich bzw. zu unempfindlich und das entstehende ^{27}Mg mit 9,5 min Halbwertszeit zu kurzlebig. Zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen kann man mittels der Kernreaktionen $^{12}C(d, n)^{13}N$ oder $^{12}C(p, \gamma)^{13}N$ den Kohlenstoffgehalt bis herab zu 0,1 ppm erfassen. Auch der Stickstoff, von dem keine brauchbaren radioaktiven Nuklide bekannt sind, kann sehr empfindlich, z. B. in Metallen, durch Beschuß mit schnellen Neutronen im Synchrocyclotron durch $^{14}N(p, n)^{14}O$ (β^+ $t_{1/2} = 72$ s) und $^{14}N(p, \alpha)^{11}C$ (β^+ $t_{1/2} = 20{,}4$ min) bis herab zu 0,1 ppm erfaßt werden. Indirekt läßt sich zur Aktivierungsanalyse mit geladenen Teilchen auch der Reaktor benutzen. So können die für viele Industriezweige sehr wichtigen Sauerstoffbestimmungen in Metallen bzw. Metalloberflächen durch Bestrahlung im Reaktor in Gegenwart von Li erfolgen

$$^6Li(n, \alpha)\, ^3H \rightarrow\, ^{16}O(^3H, n)^{18}F \quad (\beta^+ \; t_{1/2} = 112 \text{ min}).$$

Die Empfindlichkeit der Bestimmung durch Aktivierung hängt vor allem von dem Produkt $\Phi\sigma$ ab. Bei einer Neutronenflußdichte von 10^{13} n/cm^2 s und einem Aktivierungsquerschnitt von 10 barn lassen sich noch — wenn man 5 Zerfälle pro Sekunde als Nachweisminimum ansieht —

$$N_{\min} = \frac{A_{\min}}{\Phi\sigma} = \frac{5}{10 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{13}} = 0{,}5 \cdot 10^{11} \text{ Atome},$$

das sind ungefähr $5 \cdot 10^{-12}$ g, nachweisen.

21.1. Bestimmung des Dysprosiumgehalts in Holmium

21.1.1. *Aufgabenstellung*

In Holmiumoxid ist der Dysprosiumgehalt (%) durch zerstörungsfreie Aktivierungsanalyse mit thermischen Neutronen nach der Absolut- und der Relativmethode zu bestimmen.

Ermittle die Halbwertszeit für Dysprosium-165 und Holmium-166. Berechnung der Neutronenflußdichte der Quelle.

21.1.2. *Grundlagen*

Beim Beschuß von ^{164}Dy und ^{165}Ho mit thermischen Neutronen werden Radionuklide gebildet, die unter β^-- und γ-Emission in ^{165}Ho und ^{166}Er übergehen.

$$^{164}\mathrm{Dy}(\mathrm{n}, \gamma)\,^{165}\mathrm{Dy} \xrightarrow[139{,}2\ \mathrm{min}]{\beta^-, \gamma} {}^{165}\mathrm{Ho}$$

$$^{165}\mathrm{Ho}(\mathrm{n}, \gamma)^{166}\mathrm{Ho} \xrightarrow[27{,}3\ \mathrm{h}]{\beta^-, \gamma} {}^{166}\mathrm{Er}$$

(Zerfallsschemas siehe Anhang.)

Diese beiden Seltenen Erden haben relativ große Aktivierungsquerschnitte ($\sigma_{\mathrm{elementar}}$ ^{164}Dy = 725 barn; $\sigma_{\mathrm{elementar}}$ ^{166}Ho = 60 barn), so daß — bei den günstigen Halbwertszeiten der entstehenden Radionuklide — schon mit kleineren Radium-Beryllium-Neutronenquellen in angemessener Zeit eine zur Demonstration des Prinzips ausreichende Aktivität erzeugt wird.

Der elementare Aktivierungsquerschnitt bezieht sich auf das bestrahlte Element (Isotopengemisch); der isotope Aktivierungsquerschnitt bezieht sich auf das Isotop, also hier auf reines Dysprosium-164. (Da Holmium nur aus Holmium-165 besteht, sind hier beide Aktivierungsquerschnitte gleich!)

Im einfachsten Falle handelt es sich bei der Aktivierungsanalyse — wie auch in dieser Aufgabe — um zwei Substanzen. Da meist beide aktiviert werden, erhält man eine komplexe Abfallkurve, die sich additiv aus zwei Exponentialfunktionen zusammensetzt. In der Praxis handelt es sich sehr häufig nicht nur um 2, sondern um 3, 4 und mehr Aktivitäten, die sich überlagern. Man ist deshalb gezwungen, die einzelnen Aktivitäten zu isolieren und in irgendeiner Form quantitativ zu erfassen. Relativ einfach liegen die Verhältnisse, wenn Aktivitäten mit verschiedenen Halbwertszeiten entstehen. Die im halblogarithmischen Maßstab aufgetragene Abfallkurve läßt sich dann in einzelne Teilgeraden zerlegen, wenn man so lange gemessen hat, bis nur noch die längstlebige Aktivität übriggeblieben ist (Abb. 192).

Diese graphische Methode wird bei mehreren Komponenten sehr ungenau. Eine weitere Begrenzung ist dadurch gegeben, daß nur Nuklidgemische mit Halbwertszeiten bis zu maximal wenigen Tagen in Frage kommen. Haben die nachzuweisenden Radionuklide ähnliche Halbwertszeiten, aber verschiedene Strahlungsarten bzw. -energien, so lassen sich ebenfalls zerstörungsfreie Analysen durchführen. Ein solcher Fall liegt bei Na/K-Gemischen vor, deren Aktivierungs-

Abb. 192 Zählrate z als Funktion der Zeit t nach Bestrahlungsende
I Abfallkurve des $^{165}Dy/^{166}Ho$-Gemisches, II Abfallkurve des ^{166}Ho im Gemisch,
III Abfallkurve des ^{165}Dy im Gemisch, IV Abfallkurve des ^{165}Dy im Vergleichspräparat

produkte ^{24}Na (15,0 h) $E_{\beta\,\max} = 1{,}39$ MeV und ^{42}K(12,5 h)$E_{\beta\,\max} = 3{,}58$ MeV haben. Durch Messung mit verschiedenen Absorbern werden die einzelnen Aktivitätsbeträge ermittelt. Sind die bisher besprochenen Voraussetzungen nicht erfüllt, so kann bei Gemischen γ-strahlender Nuklide mit unterschiedlicher Photonenenergie oftmals die Analyse mittels γ-Szintillationsspektrometrie durchgeführt werden (vgl. 21.3.). In der Mehrzahl der Fälle müssen die zu bestimmenden Radionuklide chemisch isoliert werden oder Teilabtrennungen erfolgen.

Hat man die Abfallkurve eines bis zur Sättigungsaktivität mit thermischen Neutronen bestrahlten Dy/Ho-Präparates aufgenommen, dann läßt sich die Dy-Zählrate — wie in Abb. 192 gezeigt — durch graphische Analyse für $t = 0$ ermitteln. Erfolgt die Aktivitätsmessung nach Aufgabe 8.1., dann kann die absolute Aktivität A_x des Dy erfaßt werden.

$$z_x = A_x\, G\, f_A\, f_R\, f_U\, f_S\, f_T\, f_{\text{eff}}. \tag{21.9}$$

Bei Sättigungsaktivität gilt

$$A_x = \Phi \cdot \sigma \cdot N_x,$$

so daß die Anzahl der bestrahlten Dysprosiumatome N_x folgendermaßen berechnet werden kann:

$$N_x = \frac{1}{\Phi\sigma}\,\frac{z_x}{G\, f_A\, f_R f_U f_S f_T f_{\text{eff}}}. \tag{21.10}$$

Zur Bestimmung der Neutronenflußdichte Φ wird ein reines Dy-Präparat unter gleichen Bedingungen bestrahlt, die absolute Aktivität ermittelt und Φ nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Phi = \frac{A_S}{\sigma \cdot N_S}. \qquad (21.11)$$

21.1.3. *Zubehör*

Neutronenquelle
reines Dysprosiumpräparat
Holmium-Dysprosiumoxid-Mischpräparat
Stoppuhr, Uhr
komplette Meßanordnung (gegebenenfalls 2 identische Anordnungen)
Kontrollpräparat (z. B. Uranglas)

21.1.4. *Arbeitsanleitung* [8]

Das Dy_2O_3-Vergleichspräparat und das zu untersuchende Ho_2O_3/Dy_2O_3-Gemisch werden gleichzeitig (oder auch nacheinander) in einer entsprechenden Quelle mit thermischen Neutronen bei völlig gleicher Neutronenflußdichte Φ mindestens 24 Stunden, bis die Sättigungsaktivität des ^{165}Dy erreicht ist, bestrahlt.

Zuerst entnimmt man das Vergleichspräparat (Zeit notieren), bringt es rasch — unter definierter Geometrie — in die vorbereitete Zählanordnung und verfolgt den Aktivitätsabfall 1 bis 2 Stunden. Anschließend wird das zu analysierende Präparat in der gleichen Weise behandelt und die Abfallkurve durch Messungen in Abständen von 20 Minuten etwa 6 bis 10 Stunden verfolgt. Am nächsten Tag (wenn die ^{165}Dy-Aktivität praktisch abgeklungen ist) werden in Abständen von ca. 2 Stunden noch einige Messungen des ^{166}Ho durchgeführt. Da die Messung sich über einen größeren Zeitraum erstreckt, muß die Konstanz der Zähleinrichtung mittels eines Kontrollpräparates geprüft werden. Aus der komplexen Abfallkurve werden die Abfallkurven und die Halbwertszeiten für beide Nuklide graphisch ermittelt.

Die Auswertung nach der Absolutmethode erfolgt nach Aufgabe 8.2. Hat man die absoluten Aktivitäten beider Präparate nach (21.9) berechnet, so läßt sich die Neutronenflußdichte mittels (21.11) und nach (21.10) der Dysprosiumgehalt des Holmiums ermitteln.

Zur Auswertung nach der Relativmethode entnimmt man einen Wert z_x aus der Dysprosium-Abfallkurve des verunreinigten Holmiumpräparates und einen Wert z_s aus der Abfallkurve des Vergleichspräparates auf gleiche Zeiten t, nach Bestrahlungsende bezogen.
Nach

$$N_x = N_s \frac{z_x}{z_s} \qquad (21.12)$$

lassen sich die im Holmium als Verunreinigung vorhandenen Dy-Atome N_x berechnen. (Wenn das Gewicht des Vergleichspräparates bekannt ist, kann man die Anzahl N_s der Dy-Atome im Vergleichspräparat berechnen.)

21.1.5. Beispiel

Es wurden 100,3 mg Dy_2O_3-haltiges Holmiumoxid und 100,3 mg reines Dy_2O_3 (Vergleichsprobe) bis zur Sättigung bestrahlt. In der Abb. 192 sind die einzelnen Abfallskurven aufgezeichnet.

Der Abb. 192 kann man entnehmen, daß zum Zeitpunkt t_0 (Bestrahlungsende) $z_x = 1591\ \text{min}^{-1}$ und $z_s = 11486\ \text{min}^{-1}$ betrugen.

Berechnung von N_x:

Wenn $f_U = f_T = f_{\text{eff}} \approx 1$ und $f_A = 0{,}95$, $f_K = 1{,}03$, $f_S = 0{,}95$, $\sigma = 725 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^2$, $\Phi = 7{,}21 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ und $G = 0{,}122$ sind, dann läßt sich N_x nach Gleichung (21.10) wie folgt berechnen:

$$N_x = \frac{1}{725 \cdot 10^{-24} \cdot 7{,}21 \cdot 10^3 \cdot 60} \cdot \frac{1591}{0{,}122 \cdot 0{,}95^2 \cdot 1{,}03}$$

$$N_x = 4{,}46 \cdot 10^{19}\ \text{Dy-Atome.}$$

Der Atomanzahl N_x entsprechen $\dfrac{162{,}51 \cdot 4{,}46 \cdot 10^{19}}{6{,}025 \cdot 10^{23}} = 0{,}01203\ \text{g Dy}$; das sind $\dfrac{0{,}01203 \cdot 373{,}02}{325{,}02} = 0{,}0138\ \text{g}\ Dy_2O_3$.

Das Dy_2O_3-haltige Holmiumoxid hat ein Gewicht von 100,3 mg. Daraus ergibt sich ein Gehalt von 13,8% Dy_2O_3 im Ho_2O_3.

Berechnung von A_x:

$$A_x = \frac{z_x}{G f_A f_R f_S} = \frac{11486}{0{,}122 \cdot 1{,}03 \cdot 0{,}95^2} = 1{,}0128 \cdot 10^5\ \text{Zerfälle/min}$$

$$A_x = 1688\ \text{Zerfälle/s}.$$

Berechnung von N_s:

Der Dy-Gehalt von 100,3 mg Dy_2O_3 beträgt 87,3 mg.

$$N_s = \frac{0{,}0873 \cdot 6{,}025 \cdot 10^{23}}{162{,}51} = 3{,}23 \cdot 10^{20}\ \text{Atome}.$$

Berechnung der Neutronenflußdichte Φ nach (21.11):

$$\Phi = \frac{1688}{725 \cdot 10^{-24} \cdot 3{,}23 \cdot 10^{20}} = 0{,}721 \cdot 10^4\ \text{Neutronen/cm}^2\ \text{s}.$$

Berechnung von N_x nach der Relativmethode (Gleichung 21.12):

$$N_x = 3{,}23 \cdot 10^{20}\ \frac{1591}{11485} = 4{,}46 \cdot 10^{19}\ \text{Dy-Atome}.$$

Daraus ergeben sich 0,01203 g Dy, was 0,0138 g Dy_2O_3 entspricht.

In sehr guter Übereinstimmung mit dem nach der Absolutmethode ermittelten Wert beträgt der Dy_2O_3-Gehalt im Ho_2O_3 somit 13,8%.

21.2. Silberschnellanalyse

21.2.1. Aufgabenstellung

Es soll der Silbergehalt einer Analysenprobe durch Aktivierung mit thermischen Neutronen in einer Ra-Be-Quelle nach der Relativmethode bestimmt werden. Auf halblogarithmischem Papier ist die Abfallkurve aufzutragen, die Halbwertszeit des ^{108}Ag ist graphisch zu ermitteln und der Silbergehalt zu berechnen.

21.2.2. Grundlagen [9]

Silber besteht aus 2 stabilen Isotopen mit den Massenzahlen 107 und 109. Durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen entstehen zwei radioaktive Isotope, das ^{108}Ag mit 2,3 min und das ^{110}Ag mit 22 s Halbwertszeit, das mit ^{110m}Ag, Halbwertszeit 253 Tage, ein Isomerenpaar bildet.

$$^{107}\mathrm{Ag}(\mathrm{n}, \gamma)^{108}\mathrm{Ag};$$

$$^{109}\mathrm{Ag}(\mathrm{n}, \gamma)^{110}\mathrm{Ag}.$$

(Zerfallsschema s. Anhang.)

Da die Silberisotope relativ hohe Einfangquerschnitte für thermische Neutronen aufweisen (≈ 40 barn; 1 „barn“ $= 10^{-24}$ cm^2), können Analysen schon mit sehr kleinen Laboratoriumsneutronenquellen in wenigen Minuten durchgeführt werden. Die Methode eignet sich daher gut für Schnellanalysen des Silbers in Erzen und Legierungen, die routinemäßig durchgeführt werden können.

Es kann hierbei wieder, wie in Aufgabe 21.1., nach der Relativmethode verfahren werden, wenn eine Vergleichsprobe unter gleichen Bedingungen bestrahlt und gemessen wird. Für eine Probe mit N reaktionsfähigen Kernen, die in eine Neutronenflußdichte Φ gebracht und bis zur Sättigungsaktivierung des zu bestimmenden radioaktiven Nuklids bestrahlt wird, hat die absolute Aktivität A den Wert

$$A = \Phi \sigma N,$$

wenn σ der elementare Aktivierungsquerschnitt des zu messenden Radionuklids ist. Die Gewichtsmenge G der bestrahlten Atome beträgt:

$$G = \frac{A M}{6{,}025 \cdot 10^{23} \Phi \sigma}, \tag{21.13}$$

wobei M die Massenzahl bedeutet.

Wird nicht bis zur Sättigungsaktivierung, sondern nur eine Zeit t bestrahlt, so gilt

$$G = \frac{A M}{6{,}025 \cdot 10^{23} \Phi (1 - \mathrm{e}^{-\lambda t})}, \tag{21.14}$$

wobei λ die Zerfallskonstante des betreffenden Radionuklids ist. Die Absolutbestimmung von G erfordert genaue Kenntnis einer Reihe oft sehr schwer zugänglicher Größen, wie Zerfallskonstante, Wirkungsquerschnitt, Neutronenflußdichte, absolute Aktivität usw. (vgl. Aufgabe 21.1.).

In der Praxis wird — wie bereits an anderer Stelle dargelegt — meist mit Vergleichspräparaten gearbeitet. Dabei werden Eichproben (s) (deren Zusammensetzung genau bekannt ist) unter den gleichen Bedingungen wie die Analysenprobe (x) bestrahlt und die erzeugten Aktivitäten miteinander verglichen. Wichtig ist, daß alle Proben der gleichen Neutronenflußdichte ausgesetzt sind.

Dann gilt die Gleichung (21.8)

$$G_x = G_s \frac{z_x}{z_s},$$

wobei z_x und z_s zum gleichen Zeitpunkt nach Bestrahlungsende gemessene Zählraten der beiden Proben sind.

21.2.3. *Zubehör*

Neutronenquelle (Ra-Be-Quelle)
Analysenprobe mit unbekanntem Ag-Gehalt (x)
Vergleichsprobe mit bekanntem Ag-Gehalt (s)
Petrischalen
Stoppuhren
komplette Meßanordnung

21.2.4. *Arbeitsanleitung*

Wegen der kurzen Halbwertszeiten muß die Analyse sehr schnell, am besten von zwei Personen, ausgeführt werden. Die beiden Versuchssubstanzen (Analysenprobe und Vergleichsprobe) werden nacheinander je 15—20 min mit einer Ra-Be-Quelle bestrahlt.

Während sich die eine Person zur Neutronenquelle begibt, bereitet die zweite die Meßapparatur vor und bestimmt den Nullwert. Zuerst wird die Vergleichsprobe bestrahlt. Man setzt die Stoppuhr bei Bestrahlungsende in Gang und bringt Präparat und Uhr zum Zählgerät. Die Messung soll spätestens 2 min nach Bestrahlungsende beginnen. Bis dahin ist die kurzlebige ^{110}Ag-Aktivität mit 22 s Halbwertszeit praktisch abgeklungen. Der Abfall des ^{108}Ag soll 12—15 min verfolgt werden, indem die Impulszahlen in Abständen von einer Minute abgelesen werden. Mit der Analysensubstanz wird anschließend in analoger Weise verfahren.

Man zeichnet die Abfallkurven ($z = f(t)$) für beide Proben, extrapoliert die Zählraten (^{108}Ag) auf Bestrahlungsende ($t = 0$) und bestimmt die Halbwertszeit $t_{1/2}$.

Die Werte für $t_{1/2}$ aus beiden Kurven sind mit Literaturwerten zu vergleichen.

Wieviel Silber befindet sich in der Analysenprobe x? (Angaben in Milligramm bzw. Gewichtsprozenten.)

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse müssen das Gewicht der Analysenprobe x und das Gewicht sowie der Silbergehalt der Vergleichsprobe bekannt sein.

21.2.5. Beispiel

Es wurden Präparate mit Schichtdicken > 200 mg cm^{-2} verwendet, so daß die Messungen bei praktisch „unendlicher" Schichtdicke erfolgten. (β-Grenzenergie des ^{108}Ag $= 2{,}8$ MeV.) Beide Präparate hatten ein Gewicht von 650,1 mg

Abb. 193 Abfallkurven der bestrahlten Silberproben
I Analysenprobe, II Vergleichsprobe

bei 3,14 cm^2 Oberfläche. Der Silbergehalt des Vergleichspräparates betrug 35,6%. Die Proben wurden nacheinander bestrahlt und mit einem Glockenzählrohr gemessen. Abb. 193 zeigt die beiden Abfallkurven. Anhand der auf $t = 0$ extrapolierten Zählraten wurde der Ag-Gehalt der Analysenprobe berechnet.

$$Ag_x(\%) = 35{,}6\%\ Ag_s \cdot \frac{1600}{1180} = 48{,}3\%.$$

21.3. Kupferbestimmung in Reinstaluminium durch Neutronenaktivierung

21.3.1. *Aufgabenstellung*

Der Kupfergehalt einer Reinstaluminiumprobe ist nach der Relativmethode sowohl gammaspektrometrisch (zerstörungsfrei) als auch nach chemischen Trennverfahren zu ermitteln.

21.3.2. *Grundlagen* [10]—[13]

Durch die hohe Nachweisempfindlichkeit für die meisten Elemente (Abb. 194) wird die Aktivierungsanalyse in zunehmendem Maße für Routineanalysen eingesetzt. Dabei ist man nicht allein auf Reaktoren angewiesen, sondern kann transportable Neutronengeneratoren, die praktisch in jedem größeren analytischen

Abb. 194 Nachweisgrenzen in der Aktivierungsanalyse
(1) und (2) für $5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} s^{-1} thermische Neutronen, (3) für 10^9 cm^{-2} s^{-1} 14-MeV-Neutronen

Laboratorium aufgestellt werden können, verwenden. Solche Geräte ($\Phi_{14\text{MeV}} > 10^{10}$ cm^{-2} s^{-1}) mit Rohrpost, Vielkanalanalysator und Computer sind im Handel zu haben. Natürliche und Photoneutronenquellen sind wegen des geringen Neutronenflusses und des kleinen Bestrahlungsvolumens für empfindliche Aktivierungsanalysen wenig geeignet.

Bei der Aktivierungsanalyse mit Neutronen müssen einige störende Nebenreaktionen berücksichtigt werden:

1. ungleiche Aktivierung (Flußinhomogenität, -depression);
2. primäre Reaktionen;

3. sekundäre Reaktionen;
4. Reaktionen 2. Ordnung.

Werden Analysen- und Vergleichsproben im Reaktor aktiviert, so können — auch wenn sich beide Proben nahe beieinander befinden — Unterschiede in der Neutronenflußdichte auftreten. Bei stark neutronenabsorbierenden Substanzen kann der Fluß in der Probe so geschwächt werden, daß die induzierten spezifischen Aktivitäten von Standard- und Analysenprobe unterschiedlich sind und ein einfacher Aktivitätsvergleich nicht mehr zulässig ist.

Deshalb ist es nur bedingt möglich, z. B. Chlor in CdS mittels thermischer Neutronen aktivierungsanalytisch zu bestimmen. Bei primären Reaktionen laufen neben der Hauptreaktion (n, γ) z. B. noch (n, α)- und (n, p)-Reaktionen ab, so daß neben Kernen der Ordnungszahl Z noch $(Z + 2)$- und $(Z + 1)$-Kerne entstehen. Dadurch kann gegebenenfalls unkontrolliert eine zusätzliche Aktivität eines zu bestimmenden Elementes entstehen. Ist beispielsweise As, Sb, Br, Te und Cu in Reinstselen zu bestimmen, so kommen als Nebenreaktionen folgende Umsetzungen in Betracht [12]:

$$^{76}Se(n, p)^{76}As; \quad ^{79}Br(n, \alpha)^{76}As; \quad ^{127}Te(n, p)^{127}Sb.$$

Das täuscht, wenn diese Reaktionen von größerer Häufigkeit sind, einen scheinbar höheren As- und Sb-Gehalt der Probe vor. Bei einer 24-Stunden-Bestrahlung von Selen im Reaktor entstehen — um die Größenordnung der durch Nebenreaktionen gebildeten Aktivität zu geben — aus ^{76}Se ca. $1{,}6 \cdot 10^{-4}\,\%$ ^{76}As, so daß direkte Arsenbestimmungen nur bei Proben, deren As-Gehalt $> 3 \cdot 10^{-3}\,\%$ ist, vertretbar sind.

Sekundäre Reaktionen sind solche Vorgänge, bei denen die nach der gewünschten Primärreaktion entstehenden Teilchen oder Quanten mit der Probe bzw. dem umgebenden Material weitere Kernprozesse eingehen. Sie sind selten von Bedeutung, weil bei Reaktorbestrahlung die durch Neutronenreaktionen gebildeten Teilchen oder Photonen eine zu geringe Häufigkeit bzw. eine zu geringe Energie besitzen. Beim Beschuß mit Protonen können durch (p, n)-Reaktionen die gebildeten Neutronen mit anderen Kernen reagieren und so den Analysengang stören.

Von den Reaktionen 2. Ordnung kennt man zwei Typen, nämlich die Erhöhung eines Aktivierungsproduktes und die Verringerung eines Aktivierungsproduktes durch Nebenreaktionen. Erhöhung erfolgt zumeist dann, wenn die Makro- und Mikrokomponenten nahe beieinanderliegende Atomnummern haben. Zerfällt das Aktivierungsprodukt der Makrokomponente in ein stabiles Isotop des nachzuweisenden Tracerelementes, so wird dessen Konzentration erhöht; ein Beispiel dafür sei die Phosphorbestimmung in Reinstsilizium nach der Reaktion

$$^{31}P(n, \gamma)^{32}P.$$

Durch die Reaktion

$$^{30}Si(n, \gamma)^{31}Si \xrightarrow{\beta^-} {}^{31}P(n, \gamma)^{32}P$$

wird die Konzentration des Phosphors bzw. die Phosphoraktivität merklich erhöht. Das Ausmaß solcher Reaktionen 2. Ordnung hängt von den Konzentra-

tionen beider Elemente, den Aktivierungsquerschnitten und der Halbwertszeit des intermediär gebildeten Radionuklids ab.

Kupfer besteht aus den beiden Isotopen ^{63}Cu (69,1%) und ^{65}Cu (30,9%), die mit thermischen Neutronen über (n, γ)-Reaktionen gut aktivierbar sind. Für die durchzuführende Bestimmung wird die Reaktion ^{63}Cu (n, γ) ^{64}Cu mit einem effektiven Wirkungsquerschnitt von 4,3 barn gewählt. Die Halbwertszeit des ^{64}Cu beträgt 12,8 h, während das Nuklid ^{66}Cu nur eine Halbwertszeit von 5,1 min hat. Das Zerfallsschema von ^{64}Cu ist recht kompliziert.

(Zerfallsschema s. Anhang.)

Charakteristisch ist die sekundäre Positronenvernichtungsstrahlung von 0,511 MeV. Die zerstörungsfreie Kupferbestimmung durch Messung dieses 0,511-MeV-Peaks und Vergleich mit einem unter gleichen Bedingungen aktivierten und gemessenen Kupferstandard wird durch ^{76}As, den hohen Anteil an ^{24}Na(^{24}Al(n, α) ^{24}Na) und den damit verbundenen hohen Anteil an Compton-Kontinuum stark behindert, so daß die Proben chemisch aufgearbeitet werden müssen. Allgemein werden zur Abtrennung der einzelnen Aktivierungsprodukte bestimmte Mengen inaktiver Trägersubstanzen dem Gemisch zugesetzt. Bei der Berechnung muß die Ausbeute der chemischen Trennung Berücksichtigung finden. Gleichung (21.8) kann deshalb wie folgt erweitert werden:

$$\frac{z_x}{z_s} = \frac{G_x M_x A_x E_s}{G_s M_s A_s E_x}. \tag{21.15}$$

Darin ist:

G = Menge des zu bestimmenden Stoffes/g Bestrahlungsprobe;
M = Gewicht der Bestrahlungsprobe;
E = Einwaage (Träger) des zu bestimmenden Stoffes;
A = Auswaage des zu bestimmenden Stoffes;
x = Analysenprobe;
s = Vergleichs- oder Standardprobe.

Wenn $\frac{A}{E} = P$ der Ausbeutefaktor ist, dann vereinfacht sich (21.15)

$$\frac{z_x}{z_s} = \frac{G_x M_x P_x}{G_s M_s P_s}. \tag{21.16}$$

Aus dieser Gleichung erkennt man, daß es bei der Trägerzugabe nicht auf die absolute Größe, sondern nur auf das Verhältnis der Einwaagen zueinander ankommt. Weiterhin ist eine quantitative Abtrennung der einzelnen Substanzen nicht notwendig. Gleichung (21.15) bzw. (21.16) kann man mit Hilfe von

$$G_x = f G_s \tag{21.17}$$

in folgende Form bringen:

$$f = \frac{z_x M_s E_x A_s}{z_s M_x E_s A_x}.$$

Werden bei den Proben gleiche Trägermengen zugesetzt, so ist $E_x = E_s$ und

$$f = \frac{z_x M_s A_s}{z_s M_x A_x}.$$

Hat man keine absolut reine Standardprobe zur Verfügung, so kann man der zu analysierenden Substanz eine bestimmte Menge der zu bestimmenden Elemente zugeben und in dieser Form als Vergleichsprobe bestrahlen. Gleichung (21.17) geht dann über in

$$G_x = f(G_s + G_x) \tag{21.18}$$

bzw.

$$G_x = \frac{f}{1-f} G_s. \tag{21.19}$$

Hat f einen Zahlenwert $> 0{,}1$, dann muß Gleichung (21.19), andernfalls Gleichung (21.17) zur Berechnung herangezogen werden [12].

21.3.3. Zubehör

Komplette Meßanordnung
Pinzette mit Pt-Schuh
Wittscher Topf
H_2S-Kipp
G4-Fritten
100-ml-Scheidetrichter
1-l-Maßkolben
100-ml-Polyäthylenbechergläser
5-ml-Vollpipetten
1-ml-Vollpipette, geeicht
1-ml-Fortunapipette
Halbmikrobürette
50-ml-Meßzylinder
100-ml-Bechergläser
150-ml-Becherglas
Meßnutschen mit Filterpapierscheiben
Absaugtrichter
Cu-Träger (2 mg/ml 2 n HCl)
Fe-Rückhalteträger (4 mg/ml)
4 n HCl
conc. HCl
Br_2
$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$
conc. Ammoniak
2 n NaOH
$CHCl_3$ p. a.
EDTA
0,05 m EDTA
Xylenolorange

NH_4Cl-NH_4OH-Puffer (pH = 10)
Weinsäure
Na-Dithiocarbaminat

21.3.4. Arbeitsanleitung

a) Herstellung der Bestrahlungsproben

Die im Reaktor zu bestrahlenden Proben, ein Al-Streifen von ca. 1 g und der Kupferstandard von ca. 4 mg, werden in mit Königswasser und bidestilliertem Wasser sorgfältig gereinigten und staubfreien, getrockneten Quarzampullen eingeschmolzen. (Es empfiehlt sich, das Kupferkorn vor der Einwaage mit HNO_3 conc. anzuätzen.)

Nach etwa 24stündiger Bestrahlung im Reaktor (aktive Zone 10^{12}—10^{13} n/cm^{2}s) ist neben dem Ampulleninhalt auch die Quarzampulle radioaktiv geworden und außerdem oberflächlich mit Fremdaktivität verunreinigt. Diese Verunreinigung muß vor dem Öffnen der Ampulle entfernt werden. Dazu taucht man die noch verschlossene Ampulle in warmes Königswasser und wischt mit Zellstoff, bis keine aktiven Partikelchen mehr abgehen. Nach dem Trocknen der Ampullen werden diese an ihrem oberen Ende angeritzt und mittels eines geeigneten Ampullenöffners geöffnet. Alle Arbeitsgänge sind in Abzügen mit Bleiabschirmung unter strenger Einhaltung der Strahlenschutzanordnungen durchzuführen.

b) Verarbeitung der Analysenprobe

Die aktive Al-Probe wird entnommen (Pinzette mit Pt-Schuh), in vier Stücke zu je 250 mg zerteilt und zur Entfernung oberflächlicher Verunreinigungen durch Eintauchen in 20 ml conc. HNO_3 angeätzt. Die so behandelten Proben werden mit bidestilliertem Wasser gespült, mit dem Fön getrocknet und gewogen. Das Gewicht ist sorgfältig zu notieren. Zum jeweiligen Al-Stück werden in einem 100 ml Becherglas 5 ml Kupferträgerlösung, 5 ml 4 n HCl und 0,5 ml Br_2 gegeben. Unter kräftigem Erwärmen und weiterer tropfenweiser Zugabe von Brom wird das Aluminium gelöst. Man verkocht das überschüssige Brom und beseitigt die letzten Bromreste durch Zugabe einer kleinen Spatelspitze $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Nach Verdünnung der Lösung auf 1 n HCl wird das Kupfer als Sulfid gefällt. Dabei sollte das H_2S-Einleiten nicht zu stürmisch erfolgen. Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte abgesaugt, mit H_2S-haltigem Wasser gewaschen und mit 5 ml 4 n HCl und einigen Tropfen Brom auf der Fritte gelöst. Die Lösung wird abgesaugt und die Fritte mehrmals mit bidestilliertem Wasser nachgespült. Das Volumen der Lösung soll 40 ml nicht übersteigen. Zu dieser Lösung werden 20 mg Fe^{3+}-Rückhalteträger gegeben, mit 5 ml conc. NH_3 vorsichtig versetzt, kurz aufgekocht und von der Lösung abfiltriert. Der abgekühlten Lösung werden noch je eine Spatelspitze EDTA, Weinsäure, Dithiodicarbaminat und 5 ml 2 n NaOH zugesetzt und der Cu-Komplex mit 2·20 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die Reextraktion des Kupfers aus der organischen Phase erfolgt mit 10 ml conc. HCl, der 0,5 ml Br_2 zugesetzt wurden. Die wäßrige Phase muß gelb bleiben, andernfalls ist erneut Brom zuzugeben. Extraktion und Reextraktion sind nach 5 min Schüttelzeit beendet. Das Brom wird aus dem Reextrakt verkocht, und die letzten Reste werden durch Hydrazinsulfat beseitigt. Die Lösung wird wieder

auf 1 n HCl gebracht und das Kupfer als Sulfid gefällt und auf eine Meßnutsche, z. B. aus PVC (s. Abb. E-6), gebracht. Man wäscht den Sulfidniederschlag mit H_2S-haltigem Wasser und danach mit Methanol.

c) Aufarbeitung des Kupferstandards

Das bestrahlte Kupferkorn wird in einen 1000-ml-Maßkolben gegeben und mit 2 ml conc. HNO_3 (vorsichtig erwärmen) gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 10 ml conc. HCl, erwärmt nochmals und füllt mit 70 ml conc. HCl und destilliertem Wasser auf einen Liter auf. Zur Herstellung der Standardmeßpräparate (4 Stück) werden jeweils (geeichte Pipette) 1-ml-Aliquote entnommen und in 100-ml-Bechergläser mit jeweils 5 ml Cu-Trägerlösung gegeben. Wie unter *b)* beschrieben, erfolgt die Fällung des Kupfersulfides, das sofort über die Meßnutsche abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird und so ausgemessen werden kann. Zwei der Proben werden für die γ-szintillationsspektrometrische Bestimmung verwandt.

d) Aktivitätsmessung mit dem Zählrohr

Mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählrohres werden die Zählraten von Standard- und Analysenprobe unter den gleichen geometrischen Bedingungen gemessen und der Aktivitätsabfall 1 bis 2 Tage verfolgt. (Meßdatum, Uhrzeit und Zählraten genau notieren.) Auf halblogarithmischem Papier ist die Abfallkurve aufzuzeichnen und mit der theoretischen Abfallkurve zu vergleichen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die radiochemische Reinheit der Meßproben ziehen!

e) Ausbeutebestimmung

Zur Ausbeutebestimmung der chemischen Trennung wird der gemessene Kupfersulfidniederschlag (mit Filter) in einem 50-ml-Becherglas mit 5 ml 4 n HCl und 0,3 ml Br_2 unter Erwärmen gelöst. Man saugt über eine G4-Fritte ab, dampft das kupferhaltige Filtrat (IR-Strahler) bis fast zur Trockene ein und nimmt mit 10 ml Wasser auf. Mit 2 n NaOH wird durch tropfenweise Zugabe die Lösung neutralisiert. Sollte ein Hydroxidniederschlag auftreten, so wird dieser durch Pufferlösung (NH_4OH—NH_4Cl) gerade wieder in Lösung gebracht. Man verdünnt die Lösung auf 40 ml und titriert das Cu mit 0,05 m EDTA (Halbmikrobürette) gegen Xylenolorange (Farbumschlag von gelbgrün auf violett).

$$1 \text{ ml } 0{,}05 \text{ m EDTA-Lösung} \triangleq 3{,}177 \text{ mg Cu}.$$

f) Berechnung des Kupfergehaltes der Analysenprobe

Die zur Berechnung notwendigen Zählraten z_x und z_s werden — auf einen gemeinsamen Zeitpunkt t nach Bestrahlungsende bezogen — wie bei Aufgabe 21.1. und 21.2. ermittelt. Der Kupfergehalt läßt sich dann mittels Gleichung (21.17) bzw. (21.19) berechnen.

g) Szintillationsspektrometrische Bestimmung des Kupfergehaltes (vgl. 2. Gruppe)

Die szintillationsspektrometrische Bestimmung erfolgt durch Meßvergleich der Positron-Vernichtungsstrahlung bei 0,551 MeV. Da aber selbst nach einer H_2S-Fällung noch die Radioelemente der H_2S-Gruppe, insbesondere ^{76}As (0,56 MeV und 0,66 MeV), vorhanden sind, kann der Cu-Gehalt nicht direkt erfaßt werden. Der Nachweis könnte durch Halbwertszeitanalyse über einen längeren Zeitraum erfolgen. Damit entfällt die Durchführung von Schnellanalysen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Kupfer- (0,551 MeV) und Arsenlinie (0,56 MeV)

als einen Peak und die ^{76}As-Linie (0,66 MeV) getrennt zu messen. Unter Berücksichtigung des Photoansprechvermögens und des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien des Arsen-76 kann der 0,56-MeV-Anteil berechnet und durch Differenzbildung die Vernichtungsstrahlung und damit der Cu-Gehalt ermittelt werden.

Verhältnis der Linienintensität des ^{76}As 0,414:0,083,
Verhältnis des Photoansprechvermögens 0,36 :0,31

für eine bestimmte Kristallgröße (ANT 0701 S Carl-Zeiss Jena). Da in der Literatur die Angaben über die relativen Linienintensitäten um $\pm$ 20% streuen, sind Bestimmungen auf diesem Wege nicht sehr genau.

21.3.5. Beispiel

Ein Aluminiumstreifen von 1,1 g und ein Kupferspan p. a. von 3,890 mg wurden 24 h lang bei einer Neutronenflußdichte von 10^{13} n/cm^2 s bestrahlt. Der Aluminiumstreifen wurde in vier Stücke mit folgenden Massen (nach Ätzung) zerlegt:

Cu_{x1}: 0,2470 g

Cu_{x2}: 0,2466 g

Cu_{x3}: 0,2744 g

Cu_{x4}: 0,2462 g

Die Kupfergehaltsbestimmung erfolgte bei Cu_{x2} und Cu_{x4} nach dem chemischen Verfahren (vgl. 21.3.4.*b*) und bei Cu_{x1} (nur H_2S-Fällung) und Cu_{x3} durch spektrometrische Untersuchungen. Als Vergleichspräparate dienten die nach 21.3.4. *c*) hergestellten Cu_{s1}—Cu_{s3}-Präparate. Der Cu-Gehalt der Vergleichspräparate betrug $3{,}89 \cdot 10^{-6}$ g (bei 100%iger Trennausbeute). Tabelle 30 zeigt die Zählraten der Bestimmungen mit chemischer Trennung.

Der Zeitpunkt der ersten Messung wurde als $t = 0$ gesetzt.

Tabelle 30: Abhängigkeit der Zählrate von der Zeit für je 2 Analysen- und Standardproben

Meßzeit t h	Präparat Cu_{x2} z min^{-1}	Präparat Cu_{x4} z min^{-1}	Präparat Cu_{s1} z min^{-1}	Präparat Cu_{s2} z min^{-1}
0	28170	20000	22500	—
2	25180	19665	20125	23155
19	10660	8090	8320	9515
22	9078	6935	7063	8160
26	7400	5600	5690	6550
43	2965	2266	2273	2613
49	2165	1644	1683	1933
115	64	49	52	59

Folgende Ausbeuten der chemischen Trennungen wurden durch Komplextitration (21.3.4. *e*) ermittelt:

$Cu_{x1} = 95{,}5\%$ $\quad Cu_{s1} = 100\%$

$Cu_{x2} = 89{,}0\%$ $\quad Cu_{s2} = 87{,}4\%$

$Cu_{x3} = 87{,}4\%$ $\quad Cu_{s3} = 99{,}3\%$

$Cu_{x4} = 69{,}3\%$

Berechnung des Kupfergehaltes

Der Berechnung wurden die Zählraten bei $t = 19$ h unter Berücksichtigung der Ausbeute zugrunde gelegt.

$$Cu_{s1}\ z = 9515\ \text{min}^{-1} \triangleq 3{,}89 \cdot 10^{-6}\ \text{g Cu}$$

$$Cu_{s2}\ z = 9520\ \text{min}^{-1} \triangleq 3{,}89 \cdot 10^{-6}\ \text{g Cu}$$

$$1\ \text{min}^{-1} \triangleq 4{,}09 \cdot 10^{-10}\ \text{g Cu}$$

$$Cu_{x2}\ z = 11910\ \text{min}^{-1} \triangleq 4{,}87 \cdot 10^{-6}\ \text{g Cu in } 0{,}2466\ \text{g Al} = 1{,}97 \cdot 10^{-3}\ \%\ \text{Cu}$$

$$Cu_{x4}\ z = 11650\ \text{min}^{-1} \triangleq 4{,}76 \cdot 10^{-6}\ \text{g Cu in } 0{,}2462\ \text{g Al} = 1{,}93 \cdot 10^{-3}\ \%\ \text{Cu}$$

Spektrometrische Bestimmung

Benutzt wurde ein 100-Kanal-Analysator. Szintillator NaJ(Tl), ⌀ 70 mm, Höhe 50 mm. Entfernung Kristall-Meßprobe 275 mm. Zur Bremsstrahlunterdrückung befand sich eine 25 mm starke Plexiglasscheibe zwischen Kristall und Meßprobe.

Meßergebnisse:

Intensität der Linien 0,510 und 0,560 MeV:

$$Cu_{s3}\ z = 9600\ \text{min}^{-1}$$

$$Cu_{x1}\ z = 15710\ \text{min}^{-1}\ (^{64}\text{Cu} + {}^{76}\text{As})$$

Intensität der Linie 0,660 MeV:

$$Cu_{x1}\ z = 640\ \text{min}^{-1}\ (^{76}\text{As})$$

Berechnung des γ-Anteils der 0,56-MeV-Linie von ^{76}As:

$$z = 640 \cdot \frac{0{,}414}{0{,}083} \cdot \frac{0{,}36}{0{,}31} = 3710\ \text{min}^{-1}\ (^{76}\text{As})$$

Anteil des ^{64}Cu:

$$z = 15710 - 3710 = 12000\ \text{min}^{-1} (^{64}\text{Cu}).$$

$$\frac{Cu_{x1}}{Cu_{s3}} = \frac{12000}{9600} = 1{,}25 \pm 20\%.$$

Da es sich bei dem Präparat Cu_{x3} um radiochemisch reines ^{64}Cu handelt, reicht zur Berechnung das Aktivitätsverhältnis aus:

$$\frac{Cu_{x3}}{Cu_{s3}} = 1{,}17 \pm 1\%.$$

Berechnung des Cu-Gehaltes:

$$\begin{aligned} Cu_{s3} &= 3{,}89 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{g\ Cu}, \\ Cu_{x1} &= 5{,}07 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{g\ in\ 0{,}2470\ g\ Al} = 1{,}97 \cdot 10^{-3}\ \%\ \mathrm{Cu}, \\ Cu_{x3} &= 5{,}21 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{g\ in\ 0{,}2744\ g\ Al} = 1{,}90 \cdot 10^{-3}\ \%\ \mathrm{Cu}. \end{aligned}$$

Literatur

[1] HECHT, F., und M. K. ZACHERL: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II. Wien 1955, S. 161–197 (Beitrag von E. BRODA und T. SCHÖNFELD).
[2] BRODA, E., und T. SCHÖNFELD: Die technischen Anwendungen der Radioaktivität. Leipzig 1962, S. 104–120.
[3] KOCH, R. C.: Activation Analysis Handbook. New York—London 1960.
[4] SCHULZE, W.: Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel. Die chem. Analyse, Bd. 50. Stuttgart 1962.
[5] WAINERDI, R. E., M. P. MENON and L. E. FITE: Investigations in automated Activation Analysis. Report USAC TEES 2671-4 (TID-4500) 1965.
[6] TAYLOR, P.: Neutron irradiation and activation Analysis. London 1964.
[7] KOCH, O. G., und S. A. KOCH-DEDIC: Handbuch der Spurenanalyse. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1964.
[8] WLASSOW, N. A.: Neutronen. Berlin 1959.
[9] MEINKE, W. W., and R. E. ANDERSON: Analytic. Chem. **25**, (1953) 778.
[10] GIRARDI, F.: Talanta **12** (1965) 1017–1041.
[11] BOCK-WERTHMANN, W.: Nucleonics **5** (1963) H. 4, S. 178–182.
[12] KOCH, H., und B. KOCH: Kerntechnik **5** (1963), H. 6, S. 248–251.
[13] KIESL, W., H. SORANTIN und H. BILDSTEIN: Atompraxis **12** (1966) H. 3, S. 1.

22. GRUPPE
ISOTOPENVERDÜNNUNGSANALYSE

Einführung

Die Isotopenverdünnungsanalyse bietet vor allem bei der quantitativen Analyse sehr ähnlicher, schwierig zu trennender Stoffe große Vorteile. Die Durchführung einer solchen Analyse erfordert keine quantitative Abscheidung des gesuchten Stoffes, sondern nur die Isolierung einer Probe von größtmöglicher Reinheit. Es kann also auf sehr schwierige und langwierige Abscheidungsverfahren, wie etwa die fraktionierte Kristallisation usw., verzichtet werden [1], [2].

Die Methode der Analysen durch Isotopenverdünnung läßt sich in verschiedener Weise durchführen. In welcher Form das Prinzip angewandt wird, hängt weitestgehend von der Art und Zusammensetzung des Analysengemisches ab. Dabei spielt auch die Tatsache, ob der zu bestimmende Stoff radioaktiv ist oder ob es sich um inaktive Bestandteile handelt, eine Rolle. Im einfachsten Fall, bei dem eine inaktive Substanz durch Verdünnung mit einem radioaktiven Isotop erfaßt werden soll, kann die gesuchte Stoffmenge X_1 anhand der folgenden Gleichung berechnet werden [3], [4]:

$$X_1 = \left(\frac{A_2}{A_1} - 1\right) X_2, \tag{22.1}$$

X_1 = Menge des gesuchten Stoffes in g;
X_2 = Menge des zugesetzten Stoffes in g;
A_1 = spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes;
A_2 = spezifische Aktivität des zugesetzten Stoffes.

Absolutbestimmungen der spezifischen Aktivitäten sind nicht erforderlich, da nur das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten eingeht. Die Messungen müssen lediglich unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Setzt man den radioaktiven Stoff trägerfrei zu, so gilt die vereinfachte Beziehung

$$X_1 = \frac{A_2}{A_1} X_2. \tag{22.2}$$

Die spezifischen Aktivitäten können durch die Zählraten ersetzt werden:

$$X_1 = \frac{z_2}{z_1} X_3, \tag{22.3}$$

X_3 = Menge des rein abgeschiedenen Stoffes in g;
z_1 = Zählrate des abgeschiedenen Stoffes;
z_2 = Zählrate des zugesetzten Stoffes.

Sollen Radionuklide in Gemischen, die noch andere radioaktive Stoffe enthalten, bestimmt werden, dann kann nach der „umgekehrten Isotopenverdünnungsmethode" gearbeitet werden. Das Verfahren ist in solchen Fällen leicht durchzuführen; es gleicht der einfachen Isotopenverdünnung. Dem Gemisch wird eine bekannte Menge des zu bestimmenden Stoffes in inaktiver Form zugesetzt, nach guter Durchmischung möglichst rein abgeschieden und radiometrisch ausgewertet. Die Stoffmenge im Analysengemisch errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$X_1 = \frac{X_2}{\left(\frac{A_3}{A_1} - 1\right)}, \tag{22.4}$$

X_1 = Menge des zu bestimmenden aktiven Stoffes im Gemisch
X_2 = Menge des zugesetzten inaktiven Stoffes
A_1 = spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes
A_3 = spezifische Aktivität des zu bestimmenden Stoffes im ursprünglichen Gemisch.

Die „umgekehrte Isotopenverdünnungsanalyse" ist im Gegensatz zur „einfachen Methode" auch für Mikrobestimmungen geeignet. Wenn A_3 nicht bekannt ist und auch nicht berechnet werden kann, ist die „umgekehrte Isotopenverdünnungsmethode" nicht mehr anwendbar. So ist es z. B. unmöglich, die spezifische Aktivität des Phosphatgehaltes einer Pflanze, die teilweise mit ^{32}P-markierten Phosphaten gedüngt wurde, zu berechnen, da von der Pflanze auch inaktives Phosphat aufgenommen wird.

In solchen Fällen kann durch Doppelbestimmungen nach der umgekehrten Verdünnungsmethode die spezifische Aktivität A_3 ermittelt werden [5], [6].

Zu aliquoten Teilen des Analysengemisches gibt man verschiedene Mengen des inaktiven Stoffes und scheidet, wie oben beschrieben, die Reinstoffe ab. Für zwei Proben ergibt sich dann:

$$X_1 = \frac{X_2}{\left(\frac{A_3}{A_1} - 1\right)},$$

$$X_1 = \frac{X_2'}{\left(\frac{A_3}{A_1'} - 1\right)},$$

A_1 = spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes (1. Bestimmung);
A_1' = spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes (2. Bestimmung);
X_2 = Menge des zugesetzten Stoffes (1. Bestimmung);
X_2' = Menge des zugesetzten Stoffes (2. Bestimmung);

$$X_1 = \frac{A_1' X_2' - A_1 X_2}{A_1 - A_1'},$$

$$A_3 = \frac{(X_2' - X_2) A_1 A_1'}{A_1' X_2' - A_1 X_2}.$$

Natürlich wird der Analysenfehler — wie bei der „einfachen Isotopenverdünnungsmethode" — bei der Bestimmung kleiner Stoffmengen, wenn X_2 klein gegenüber X_1 wird und damit A_2/A_1 gegen 1 geht, sehr groß, so daß Mikrobestimmungen auf diese Weise nicht möglich sind.

Diese Schwierigkeiten lassen sich durch die von J. Růžička und J. Starý [7] eingeführten „substöchiometrischen" Bestimmungen umgehen. Dabei kann von folgenden Überlegungen ausgegangen werden. In Gleichung (22.1) gehen die spezifischen Aktivitäten A_2 und A_1 ein. Es ist

$$A_2 = \frac{a_2}{m_2} \quad \text{und} \quad A_1 = \frac{a_1}{m_1};$$

$a_{1,2}$ = Aktivität der Probe,
$m_{1,2}$ = Masse der Probe.

Man muß die Aktivität a und die Masse m bestimmen, d. h., die Substanz muß isoliert und gewogen werden, was bei Mikromengen Schwierigkeiten bereitet.

Werden von der radioaktiven und der isotopenverdünnten Lösung gleiche Mengen ($m_1 = m_2$) durch substöchiometrische Mengen eines Reagenzes abgeschieden, dann geht Gleichung (22.1) in

$$X_1 = \left(\frac{a_2}{a_1} - 1\right) X_2 \tag{22.5}$$

über. Wird unter gleichen Bedingungen gemessen, so können die Zählraten z für a eingesetzt werden. Somit sind keine Wägungen notwendig und die Möglichkeit zu Mikrobestimmungen gegeben. Durch Anwendung von Ionenaustauschern oder Solventextraktion können auf diesem Wege exakte Spurenbestimmungen von $10^{-8} \cdots 10^{-11}$ g durchgeführt werden.

22.1. Phosphatbestimmung durch Isotopenverdünnung

22.1.1. Aufgabenstellung

Der Phosphatgehalt einer Halogenid-Phosphat-Mischung soll nach dem Prinzip der einfachen Isotopenverdünnungsanalyse quantitativ bestimmt werden.

22.1.2. Grundlagen

Die Isotopenverdünnungsanalyse wurde 1932 von Hevesy zum ersten Male zu Bleibestimmungen eingesetzt. Er versuchte unter Verwendung von RaD den Grad der elektrolytischen Bleidioxidabscheidung quantitativ zu erfassen. Im folgenden ist das Prinzip der einfachen Verdünnungsmethode kurz beschrieben: Es sei der Cergehalt einer Ceriderdenprobe (Cer, Neodym, Samarium, Gadolinium) quantitativ zu bestimmen. Man gibt dem Stoffgemisch eine bestimmte Menge radioaktives Cer (^{144}Cer) bei, deren spezifische Aktivität (Aktivität/g Substanz) und Gewichtsmenge sehr genau bekannt sind. Nach vollkommener Durchmischung wird das Cer nach einem der üblichen Trennverfahren abgeschieden. Die Trennung wird so lange wiederholt, bis das Cer bzw. die Cerverbindung rein vorliegt. Dabei kommt es nicht auf die Ausbeute, sondern nur auf die Reinheit des isolierten Stoffes an. Schließlich wird die spezifische Aktivität des reinen Salzes gemessen und der Cergehalt nach einer der in der Einführung angegebenen Formeln berechnet.

Mit der Verdünnungsanalyse kann zwar die Empfindlichkeit, nicht aber die Genauigkeit analytischer Verfahren verbessert werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei der Trennung ähnlicher Stoffe oft sehr ungünstig, da zur erfolgreichen chemischen Trennung bestimmte Mindeststoffmengen erforderlich sind. Es ist theoretisch zwar möglich, sehr geringe Stoffmengen (X_1) mit einem viel größeren radioaktiven Zusatz (X_2) abzuscheiden. In solchen Fällen würde A_1 beinahe so groß wie A_2 und die Bestimmung, wie leicht einzusehen ist, sehr ungenau werden.

Diese Schwierigkeiten lassen sich oft dadurch umgehen, daß ein radioaktives Reagens angewandt und nach der „umgekehrten Isotopenverdünnungsanalyse" verfahren wird. Man bildet durch Zugabe eines radioaktiven Reagens von hoher spezifischer Aktivität ein radioaktives Derivat des zu bestimmenden Stoffes. Dann wird eine bekannte Menge des Derivates in inaktiver Form zugefügt und nach guter Durchmischung die Abtrennung durchgeführt.

Zur Analyse der Phosphorsäure durch Isotopenverdünnung ist zu sagen, daß der Versuch weniger die zwingende Notwendigkeit der Phosphatbestimmung auf diesem Wege als vielmehr das Prinzip, unter Verwendung eines geeigneten Nuklids, demonstrieren soll. Gegebenenfalls können die Arbeitsbedingungen so gewählt werden, daß nur teilweise Abscheidung erfolgt bzw. andere Fällungsmittel (Molybdänsäure) eingesetzt werden.

22.1.3. Zubehör

Analysenlösung
1 ml radioaktive Phosphatlösung ($\approx$ 0,5 μCi)
verdünnter Ammoniak (1:10)
Magnesiummixtur
Phenolphthalein
Alkohol
Äther
Bechergläser (100 ml)
Pipette (10 ml)
Pipette (1 ml)
Al-Schälchen
Petrischalen
Uhrglas
Filtriereinrichtung
Ultrarotlampe
komplette Meßanordnung

22.1.4. Arbeitsanleitung

Zur Analysenlösung von genau bekanntem Volumen gibt man 1 ml radioaktive Phosphatlösung ($z \approx 50000$ min^{-1}) und mischt gut durch. Nun entnimmt man der Lösung einen aliquoten Teil (1 ml), bringt ihn auf ein Al-Meßschälchen und dampft unter einer Ultrarotlampe zur Trockene ein. — Es empfiehlt sich, die Pipette zweimal mit destilliertem Wasser nachzuspülen, um die Aktivität quantitativ auf das Meßschälchen zu bringen. — Die Probe wird gemessen und die Zählrate z_2 der gesamten Analysenmischung durch Multiplikation des ermittelten Meßwertes mit dem Volumen (ml) der Gesamtlösung berechnet. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß alle Messungen unter völlig gleichen Bedingungen durchzuführen sind. Der restlichen Lösung entnimmt man 2 oder 3 aliquote Teile, bringt sie in 100-ml-Bechergläser und verdünnt mit Wasser auf

50—60 ml. Nun werden etwa 10 ml Magnesiummixtur ($MgCl_2$, NH_4Cl) und 2 bis 3 Tropfen Indikatorlösung zugesetzt und vorsichtig zum Sieden erhitzt. Durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak aus einer Pipette stumpft man die sauren Lösungen so weit ab, bis eine leichte, milchige Trübung erscheint. Jetzt wird ohne weitere Ammoniakzugabe etwa 1 min gerührt, bis der Niederschlag kristallin wird. Nun kann bis zur schwachen Rotfärbung des Indikators vorsichtig weitergefällt werden. Man läßt etwa 15 min abkühlen, filtriert das $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther. Die Niederschläge werden auf den Filtern (Fritten) trocken gesaugt und in dieser Form gewogen und gemessen. Die einzelnen Fällungen brauchen nicht quantitativ zu sein. Es ist aber darauf zu achten, daß die Niederschläge gut kristallin sind und die genau definierte Zusammensetzung $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ besitzen.

Das getrocknete Magnesiumammoniumphosphat wird sehr fein pulverisiert. Auf einer Analysenwaage wägt man je 3 Proben der Niederschläge in Al-Schälchen ein. Um Fehler durch Selbstabsorption zu vermeiden, dürfen höchstens 120 mg/Schälchen (ca. 30 mg/cm^2) eingewogen werden. Für gleichmäßige Verteilung der Substanz über das ganze Schälchen ist Sorge zu tragen. Alle Meßschälchen mit aktiven Substanzen sind wegen der Verstaubungsgefahr nur in geschlossenen Glasgefäßen (Petrischalen usw.) zu transportieren.

Um Meßfehler, die durch geringfügige Lageveränderungen der Präparate entstehen können, auszuschalten, bringe man die Meßschälchen nicht zu nahe an das Zählrohrfenster. Ein Abstand von 3 ··· 4 cm hat sich als günstig erwiesen. Nun werden die Zählraten z_1 der einzelnen Proben bestimmt, und der Phosphatgehalt der Mischung wird berechnet:

$$1\text{ mg } MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O \quad \text{enthält} \quad 0{,}388\text{ mg } PO_4^{3-}.$$

22.1.5. Beispiel

Von 10 ml einer Analysenlösung, der man ca. 1 µ Ci trägerfreien Phosphor-32 zugesetzt hatte, wurde 1 ml eingedampft und die Zählrate bestimmt:

$$z = 5483\text{ min}^{-1}.$$

Zählrate der Gesamtlösung

$$z_2 = 10 \cdot 5483 = 54830\text{ min}^{-1}.$$

Die übrige Lösung wurde in drei gleiche Teile geteilt, und die Fällungen wurden nach der gegebenen Vorschrift durchgeführt. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 31 zusammengestellt.

Die Zählraten der Lösungen 1—3 (je 3 ml) betragen:

$$z = 16449\text{ min}^{-1}.$$

Im Mittel wurden 120,4 mg PO_4^{3-} gefunden. Danach betrug der Gesamtphosphatgehalt der Lösung 401,3 mg. Die vorgelegte Analysenlösung enthielt 400 mg PO_4^{3-}/10 ml.

Tabelle 31: Phosphatbestimmung nach der einfachen Isotopenverdünnungsmethode

Proben	Eingewogenes $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ mg	Zählrate z min^{-1}	Gesamter $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$-Gehalt mg	Gesamter PO_4^{3-}-Gehalt mg
1. Lösung 1.	80,5	4279	309,6	120,1
2.	69,2	3827	309,4	120,05
2. Lösung 1.	110,0	5842	309,9	120,6
2.	92,5	4879	310,9	121,0
3. Lösung 1.	58,3	3086	311,5	121,5
2.	108,5	5821	306,5	119,0

22.2. Phosphatbestimmung durch doppelte Isotopenverdünnung

22.2.1. *Aufgabenstellung*

Bestimmung des Phosphatgehaltes einer Lösung, in der neben Phosphor-32-markierter Phosphorsäure noch unbekannte Mengen inaktiven Phosphats vorhanden sind. Es sind die spezifische Aktivität des Phosphats sowie der Gesamtphosphatgehalt in der Analysenlösung zu ermitteln. Die Analyse ist durch Doppelbestimmung nach der umgekehrten Isotopenverdünnungsmethode durchzuführen.

22.2.2. *Grundlagen*

An anderer Stelle (Einführung) wurde schon erwähnt, daß sich die umgekehrte Isotopenverdünnungsanalyse nur dann zur Bestimmung von Radionukliden (bzw. markierten Stoffen) in Gemischen eignet, wenn die spezifische Aktivität bekannt oder auf irgendeinem Wege zu ermitteln ist. Es gibt eine ganze Reihe von Systemen, bei denen die spezifische Aktivität nicht bekannt ist oder abgeleitet werden kann. Ein typisches Beispiel dafür ist die Bleibestimmung in Mineralien. Blei enthält radioaktives Blei, dessen Gehalt nicht konstant ist, sondern vom Alter, Fundort usw. des Minerals abhängt. Die spezifische Aktivität ist also weder bekannt noch zu berechnen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Phosphorbestimmung in Bodenproben, denen aktiver Phosphor zugefügt wurde (z. B. Dünger usw.). Bei der P-Bestimmung in biologischem Material liegen die Verhältnisse ähnlich. Werden z. B. die Pflanzen mit markiertem Dünger behandelt, so wird neben der aktiven auch inaktive Phosphorsäure aus dem Boden aufgenommen. In solchen Fällen kann — wenn die Konzentration des zu analysierenden Stoffes nicht zu gering ist — die „doppelte Isotopenverdünnung“ angewandt werden.

22.2.3. *Zubehör*

Analysenlösung (^{32}P-markiertes Phosphat)
inaktive Phosphatlösung (mit bekanntem PO_4^{3-}-Gehalt)
Magnesiummixtur
verdünntes Ammoniak (1:10)
Phenolphthalein
Alkohol
Äther
Bechergläser (100 ml)
Pipette (10 ml)
Pipette (5 ml)
Al-Schälchen
Petrischale
komplette Filtriereinrichtung
komplette Meßanordnung

22.2.4. *Arbeitsanleitung*

In zwei 100-ml-Bechergläser bringt man je 5 ml der Analysenlösung. Nachdem man 5 ml der inaktiven Lösung in das erste und 10 ml der gleichen Lösung in das zweite Glas gegeben hat, wird auf etwa 50 ··· 70 ml aufgefüllt, Magnesiummixtur zugegeben und mit verdünntem Ammoniak, wie in Versuch 22.1. näher beschrieben, gefällt und getrocknet. Von den pulverisierten, lufttrockenen $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$-Niederschlägen wägt man 100 mg ein und bestimmt die Zählraten unter gleichen Geometrieverhältnissen. Anhand der bekannten inaktiven Zusätze und der erhaltenen Zählraten können X_1 und A_3 (Gleichung (22.4)) berechnet werden. Für die spezifischen Aktivitäten A_1 bzw. A_1' können die Zählraten z_1 und z_1' eingesetzt werden. Bei der Berechnung bezieht man sich entweder auf PO_4^{3-} oder $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Einem Milligramm $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ entsprechen 0,388 mg PO_4^{3-}. A_3 läßt sich nur ermitteln, wenn ein Vergleichspräparat, dessen spezifische Aktivität genau bekannt ist, mit gemessen wird!

22.2.5. *Beispiel*

Tabelle 32: Meßergebnisse

Proben	Zugesetztes inaktives Phosphat mg	Zählrate (100 mg $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$) z min^{-1}
1. Aliquot	50	9872
2. Aliquot	30	11392

X_1 wird berechnet nach:

$$X_1 = \frac{A_1' X_2' - A_1 X_1}{A_1 - A_1'}.$$

Setzt man die Zählraten ein, so erhält man:

$$X_1 = \frac{z_1' X_2' - z_1 X_2}{z_1 - z_1'} = \frac{11392 \cdot 30 - 9872 \cdot 50}{9872 - 11392} = \frac{151990}{1520} = 100 \text{ mg } PO_4^{3-}.$$

Zur Berechnung von A_3 müssen die spezifischen Aktivitäten A_1 und A_1' bestimmt werden. Das kann in der Weise geschehen, daß einer Phosphatlösung eine bekannte, trägerfreie $^{32}PO_4^{3-}$-Aktivität zugesetzt und eine $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$-Fällung durchgeführt wird. Man ermittelt das Gesamtgewicht des Niederschlages, wägt 100 mg davon ein und bestimmt die Zählrate.

Von 320 mg Gesamtsubstanzmenge, die 1 µCi Phosphor-32 enthielt, zählten wir

$$z = 11482 \text{ min}^{-1} \text{ je } 100 \text{ mg}.$$

Unter den gegebenen Bedingungen gilt

$$11482 \text{ min}^{-1} \triangleq 0{,}312\ \mu\text{Ci}/100 \text{ mg } MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O.$$

Gemessen wurden:

$$z_1 = 9872 \text{ min}^{-1} \cdot 100 \text{ mg}; \quad A_1 = 0{,}27\ \mu\text{Ci}/100 \text{ mg } MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O,$$

$$z_1' = 11392 \text{ min}^{-1} \cdot 100 \text{ mg}; \quad A_1' = 0{,}31\ \mu\text{Ci}/100 \text{ mg } MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O.$$

$$A_3 = \frac{(X_2' - X_2) A_1 A_1'}{A_1' X_2' - A_1 X_2},$$

$$A_3 = \frac{(30 - 50)\, 0{,}27 \cdot 0{,}31}{(0{,}31 \cdot 30) - (0{,}27 \cdot 50)} = \frac{1{,}674}{4{,}2} = 0{,}399\ \mu\text{Ci}/100 \text{ mg } MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O,$$

$$\underline{A_3 = 1{,}027\ \mu\text{Ci}/100 \text{ mg } PO_4^{3-}.}$$

22.3. Natriumbestimmung in Kaliumsalzen nach der Verdünnungsmethode

22.3.1. Aufgabenstellung

Bestimmung des Natriumgehaltes einer Lösung, die einen Überschuß an Kalium und Cäsium enthält, nach der einfachen Isotopenverdünnungsmethode.

22.3.2. Grundlagen

Obwohl eine Vielzahl von Methoden zur Trennung der Alkalien aus der Literatur bekannt ist, stellt die quantitative Trennung solcher Gemische auch heute noch ein Problem dar. Schwierig gestalten sich die Verhältnisse dann, wenn nur

wenig Substanz zur Verfügung steht oder wenn sehr geringe Mengen des einen Stoffes neben einer großen Substanzmenge des anderen im Analysengemisch vorhanden sind. Während im ersten Fall an sich heute keine allzu großen Schwierigkeiten mehr auftreten, sind die Verhältnisse bei extremer Mengenzusammensetzung durchaus problematisch. Das kann so weit gehen, daß viele Fällungsreaktionen ungenau werden und nicht mehr brauchbar sind, abgesehen von der Tatsache, daß die bekanntesten Fällungsmethoden, wie die Trennung über die Perchlorate und Chloroplatinate, keine absolute Trennung ermöglichen [8].

Mittels der Isotopenverdünnung läßt sich die Genauigkeit der Analyse bei extremer Stoffzusammensetzung erhöhen. Der Arbeitsaufwand wird geringer, so daß diese Methode sehr vorteilhaft als Schnellmethode besonders bei Serienanalysen eingesetzt werden kann.

22.3.3. Zubehör

^{22}Na(^{24}Na)-Lösung
Analysenlösung (K-Cs-Na-Gemisch)
Perchlorsäure (20%ig)
Essigester
Bechergläser (200 ml)
Bechergläser (50 ml)
Filtriereinrichtung
Al-Meßschälchen
Glasstäbe
komplette Meßanordnung

22.3.4. Arbeitsanleitung

Das natriumhaltige Kalisalz (bzw. die Lösung) wird mit etwa 1 μCi trägerfreiem ^{22}Na(^{24}Na) in Lösung gemischt und mit einem Überschuß 20%iger $HClO_4$ zur Trockne eingedampft. Man erwärmt kurz bis auf 320 °C, um die letzten $HClO_4$-Reste zu entfernen, läßt erkalten und extrahiert $NaClO_4$ mit etwa 10 ml Essigester. Nachdem vom Niederschlag abfiltriert ist, wird ein Teil des Essigesters auf ein gewogenes Al-Schälchen gebracht und eingedampft. Das Schälchen mit $NaClO_4$ erwärmt man 10 min auf 350 °C. Nach Erkalten des Schälchens wird gewogen und die Aktivität des $NaClO_4$-Niederschlages gemessen. Es ist darauf zu achten, daß $NaClO_4$ sehr hygroskopisch ist und nicht frei an der Luft liegen darf! Die Aktivitätsmessungen können entweder als β- oder γ-Strahlmessungen durchgeführt werden. Sind aktive Schwefel- oder Phosphatverunreinigungen, die durch Nebenprozesse aus Chlor entstehen, anwesend, so empfiehlt es sich, die radiometrische Auswertung durch γ-Messungen durchzuführen. Um Selbstabsorptionsfehler zu vermeiden, sollen zur Messung nicht mehr als 15 mg $NaClO_4$/cm^2 eingewogen werden. Man führe Parallelbestimmungen durch. Durch Eindampfen einer bestimmten Aktivität (dasselbe Volumen, wie es den Analysengemischen zugegeben wurde) auf einem Al-Schälchen ist ein Vergleichspräparat herzustellen. Zu den Bestimmungen soll so viel Analysensubstanz verwendet werden, daß mindestens 5 mg Na je Probe vorliegen.

22.3.5. *Beispiel*

Unter Verwendung von $^{24}Na_2CO_3$ wurden einige Na-K-Gemische mit wechselndem K-Gehalt nach der einfachen Verdünnungsmethode analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengestellt.

Tabelle 33: Natriumbestimmung durch Isotopenverdünnungsanalyse

Analysensubstanz		Na vorgelegt	$NaClO_4$ Einwaage	Zählrate $NaClO_4$	Zählrate Vgl. Probe	$NaClO_4$ gesamt	Na gefunden
KCl	NaCl			z	z		
mg	mg	mg	mg	min^{-1}	min^{-1}	mg	mg
74,6	117	46	41,8	1746	8822	243	45,7
223,8	117	46	44,6	1734	9503	245	46,0
1000,0	117	46	83,8	3248	9536	246	46,1

Die radiometrische Auswertung erfolgte durch β-Strahlmessungen mit einem Glockenzählrohr.

22.4. Radiometrische Volumenbestimmung

22.4.1. *Aufgabenstellung*

22.4.1.1. Um die Funktion eines Flüssigkeitszählrohres und die durch Volumenänderung bedingten Meßfehler kennenzulernen, soll die Zählrate in Abhängigkeit von der Einfüllhöhe des Zählrohres ermittelt werden. Man stelle die Ergebnisse graphisch dar (Abszisse = Füllhöhe [ml]; Ordinate = Zählrate).

22.4.1.2. Es soll das Volumen einer gegebenen Wassermenge radiometrisch bestimmt werden. Dazu wird eine bekannte ^{32}P-Aktivität der Flüssigkeit beigemischt und ein bestimmtes Teilvolumen in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen.

22.4.2. *Grundlagen*

Oft ist es von Interesse, die Ausdehnung und das Flüssigkeitsvolumen schwer zugänglicher Gewässer, wie sie etwa in unterirdischen Kanälen vorliegen, zu bestimmen. Durch radioaktive Zusätze sind solche Volumina mit großer Genauigkeit zu ermitteln. Die Methode hat außerdem den Vorteil, daß chemische Veränderungen — wie sie beispielsweise durch Kleinlebewesen bei Untersuchungen mit Farbstoffen in Abwässern hervorgerufen werden — nicht stören. Bei Ver-

wendung genügend großer Aktivitäten kann die Messung mittels Tauchzählrohren im Gesamtvolumen erfolgen [9].

Besonders in der Medizin haben Volumenbestimmungen mit Radionukliden bei Blutvolumen- und Totalkörperwasserbestimmungen große Bedeutung erlangt. Die übliche Methode zur Bestimmung des Blutvolumens besteht in der Injektion einer Substanz (meist eines Farbstoffes) in den Kreislauf. Nach völliger Durchmischung wird eine Blutprobe entnommen, die Verdünnung der injizierten Substanz bestimmt und das Plasmavolumen berechnet. Die Farbstoffe zeigen eine Reihe Nachteile, da sie alle mehr oder weniger stark aus den Blutgefäßen in das Gewebe übertreten. Dadurch erhält man einen zu großen Verdünnungsfaktor, und es wird ein viel zu großes Plasmavolumen berechnet. Aus diesen Gründen ist man dazu übergegangen, die Volumenbestimmung mit radioaktiv indizierten Blutbestandteilen, die solche Effekte nicht zeigen, durchzuführen [8 bis 17].

Das Totalkörperwasser kann analog dem Plasmavolumen oder dem extrazellulären Volumen aus der Verdünnung eines injizierten Stoffes ermittelt werden. Zu diesem Zweck kann Antipyrin oder N-Acetyl-4-aminoantipyrin verwendet werden [18], [19], [20]. Die Genauigkeit der Methode wird aber auch hier durch metabolischen Abbau, Bindung des Antipyrins an Plasmaproteine und die analytische Erfassungsgrenze des Antipyrins stark herabgesetzt. Als ideales Verdünnungsmittel für solche Körperwasserbestimmungen hat sich tritiummarkiertes Wasser (^3H_2O) erwiesen [21], [22], [23].

Zur erfolgreichen Durchführung von radiometrischen Volumenbestimmungen sind bestimmte Voraussetzungen nötig:

a) Das Radionuklid muß in der betreffenden Flüssigkeit sehr gut löslich sein.

b) Vor der Probenentnahme muß restlose Durchmischung erfolgt sein.

c) Es muß eine lineare Beziehung zwischen der Aktivität und der Größe des Flüssigkeitsvolumens bestehen.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so kann das unbekannte Volumen — unter Anwendung einfacher Gleichungen — nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse berechnet werden.

Mischt man eine Lösung mit dem Volumen V_1 und der spezifischen Aktivität A_1 mit dem Volumen V_x einer Flüssigkeit, so erhält man eine Lösung mit der spezifischen Aktivität A_x. Dann gilt die Gleichung:

$$V_1 A_1 = (V_1 + V_x) A_x .$$

Daraus läßt sich das unbekannte Volumen V_x berechnen:

$$V_x = V_1 \left(\frac{A_1}{A_x} - 1 \right) . \tag{22.6}$$

In den meisten Fällen ist $V_x \gg V_1$ und $A_1 \gg A_x$, so daß eine vereinfachte Beziehung angewandt werden kann:

$$V_x = V_1 \left(\frac{A_1}{A_x} \right) . \tag{22.7}$$

Sind die spezifischen Aktivitäten nicht bekannt, so lassen sich auch die Zählraten zur Bestimmung von V_x verwenden:

$$V_x = V_1 \left(\frac{z_1}{z_x}\right), \tag{22.8}$$

z_1 = Zählrate des Volumens V_1 (15 ml);
z_x = Zählrate eines aliquoten Teiles des Volumens V_x.

22.4.3. *Zubehör*

Flüssigkeitszählrohr
Pipette (15 ml)
Pipette (1 ml)
1 ml aktive Phosphatlösung
Gefäß mit unbekanntem Flüssigkeitsvolumen
Bechergläser (25 ml)
Zellstoff
komplette Meßanordnung

22.4.4. *Arbeitsanleitung*

22.4.4.1. *Abhängigkeit der Zählrate von der Einfüllhöhe eines Flüssigkeitszählrohres:*

a) Messung mit konstanter Aktivität

In ein Flüssigkeitszählrohr, dessen Nullwert sehr genau gemessen ist, bringt man 1 ml destilliertes Wasser und 1 ml einer aktiven Phosphatlösung und mißt die Zählrate (Meßdauer etwa 10 min). Nun wird mit einer Pipette 1 ml destilliertes Wasser zugegeben und die Zählrate erneut ermittelt. Dieser Arbeitsgang wird so lange wiederholt, bis die größte Füllhöhe (15 ··· 16 ml) erreicht ist. Die erhaltenen Meßwerte werden gegen die Füllhöhe (hier zweckmäßig in ml ausgedrückt) aufgetragen.

b) Messung mit konstanter spezifischer Aktivität (μCi/ml)

Von einer Phosphatlösung werden 1, 2, 3 usw. ml in ein Flüssigkeitszählrohr gebracht und die Zählraten ermittelt. Man stelle ebenfalls die Meßwerte gegen Füllhöhe (ml) graphisch dar. In welchem Bereich ist die Volumenabhängigkeit der Zählrate am geringsten? Man vergleiche die Ergebnisse beider Meßreihen. Was läßt sich daraus folgern?

22.4.4.2. *Radiometrische Volumenbestimmung*

Nach sorgfältiger Reinigung des Flüssigkeitszählrohres werden etwa 15 ml destilliertes Wasser eingefüllt und der Nullwert bestimmt. (Vor jeder Messung ist das Zählrohr außen mit Zellstoff zu trocknen.) Man füllt 15 ml einer radioaktiven Phosphatlösung in das Zählrohr und bestimmt die Zählrate dieser Lösung. Nun

gibt man die Zählrohrfüllung zur unbekannten Lösung und mischt gut durch. (Zählrohr gut ausspülen!) Nachdem der Nullwert wieder kontrolliert ist, werden dem zu bestimmenden Flüssigkeitsvolumen 15 ml entnommen und ihre Aktivität gemessen. Schließlich berechnet man das unbekannte Flüssigkeitsvolumen nach der Formel (22.8).

22.4.5. Beispiel

22.4.5.1. Die Bestimmung der Zählraten in Abhängigkeit von den Einfüllhöhen zeigt Abb. 195.

Abb. 195 Phosphor-32-Empfindlichkeit eines Flüssigkeitszählrohres in Abhängigkeit von der Einfüllhöhe
I Meßergebnisse bei konstanter Aktivität,
II Meßergebnisse bei konstanter spezifischer Aktivität der Lösung

22.4.5.2. Ergebnis der Volumenbestimmung: Die Aktivität des Volumens V_1 (15 ml) betrug 12321 min^{-1}, die eines Aliquots des Analysenvolumens V_x (15 ml) 8219 (10 min)$^{-1}$,

$$V_x = 15\,\frac{12321}{822} = \underline{225\text{ ml}}\,.$$

Vorgelegt waren 226 ml, von denen vor der Aktivitätszugabe 15 ml entnommen wurden. Da im Versuch V_x und V_1 noch vergleichbar sind, würde sonst ein zu großer Fehler entstehen.

22.5. Substöchiometrische Isotopenverdünnungsanalyse

22.5.1. *Aufgabenstellung*

Bestimmung des Zinkgehaltes in technischem Magnesiumsulfat durch substöchiometrische Extraktion mit Dithizon nach dem Prinzip der Isotopenverdünnung.

22.5.2. *Grundlagen*

Durch den ständig steigenden Bedarf an hochreinen Stoffen werden immer größere Forderungen an die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Analysenverfahren gestellt. Unter diesen Gesichtspunkten sind radiochemische Methoden wie Aktivierungsanalyse, Isotopenverdünnungsanalyse und andere radiometrische Methoden gerade in den letzten Jahren weiterentwickelt worden. So ist man z. B. bei Neutronenaktivierungen sehr häufig darauf angewiesen, Bruchteile der Gesamtmenge bzw. -aktivität chemisch quantitativ abzutrennen. Das geschieht meist dadurch, daß man dem Gemisch inaktive Trägerstoffe zusetzt, durch Trennungsgänge einen Teil rein abscheidet und die chemische Ausbeute berechnet (vgl. Aufgabe 21.3.). Aus chemischer Ausbeute und Aktivität der Endprobe wird dann die Menge bzw. Aktivität des Stoffes in der Ausgangsprobe ermittelt. Dieser Weg weist neben oft zeitraubenden quantitativen Bestimmungen viele Fehlerquellen auf. Wendet man unterstöchiometrische Trennungen an, so vereinfachen sich viele Arbeitsgänge; Ausbeutebestimmungen fallen weg; man erhält gleichartige Meßpräparate und erzielt häufig exaktere Trennungen. Die substöchiometrische Analyse wurde von Schumacher [24], Suzuki [25], Ružička und Starý [7] beschrieben. Zinkbestimmungen durch substöchiometrische Verfahren wurden von Ružička et al. [26] und Ballaux et al. [27] ausgearbeitet. Diese Methode ist besonders bei der Aktivierungsanalyse, der Analyse von Spaltprodukten, der Isotopenverdünnungsanalyse und anderen radiometrischen Verfahren wie der radiometrischen Titration angewandt worden, wobei die Empfindlichkeit der Isotopenverdünnungsanalyse wesentlich gesteigert werden konnte. So können unter günstigen Bedingungen noch 10^{-6} bis 10^{-9} g/10 ml eines Metallions bestimmt werden, wobei Empfindlichkeiten wie die der Aktivierungsanalyse erreichbar sind. Voraussetzung für substöchiometrische Spurenbestimmungen ist, daß das organische Reagens praktisch quantitativ mit den Metallionen unter Bildung eines sehr stabilen, extrahierbaren Komplexes reagiert.

Generell sind solche Komplexverbindungen im alkalischen Gebiet am stabilsten, unterliegen aber bei höheren pH-Werten der Hydrolyse und verstärkter Adsorption des Radionuklids. Deshalb können nur solche Reagenzien verwandt werden, die Komplexe mit sehr großen Extraktionskonstanten bilden, so daß man bei kleineren pH extrahieren kann. Andererseits sind viele organische Komplexbildner schwache Säuren, die bei niedrigen pH-Werten dissoziieren und in die wäßrige Phase gehen. Für die Praxis ergibt sich daraus, daß meist nur in einem bestimmten, relativ kleinen pH-Bereich gearbeitet werden kann.

$$pH \ll pK_{HA} + \lg q_{HA} + \lg \frac{V_{org}}{V};$$

pK_{HA} = pK-Wert des organischen Reagens;
q_{HA} = Verteilungskoeffizient des organischen Reagens;
V_{org} = Volumen der organischen Phase;
V = Volumen der wäßrigen Phase.

22.5.3. *Zubehör*

$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$
^{65}Zn-Standardlösung (104,2 μg Zn/ml; 1,5 μCi/ml)
Zn-Eichlösung (198,1 μg/2 ml)
Pufferlösung (0,1 n NH_4Cl-NH_3)
Diäthanoldithiocarbamatlösung
Dithizonlösung ($5 \cdot 10^{-4}$ M in CCl_4)
1 n HCl, 1 n NaOH
Bechergläser (25 ml)
Fortunapipette (5 ml)
Fortunapipette (10 ml)
Vollpipetten (5 ml, 2 ml)
Scheidetrichter (50 ml)
Al-Meßschälchen
pH-Meßgerät
komplette Meßanordnung mit γ-Szintillationsmeßkopf
Stoppuhr

22.5.4. *Arbeitsanleitung*

25.5.4.1. Herstellung der Lösungen

Eichlösung: Etwa 2,0 g Zn p. a. werden genau abgewogen, in 20 ml 8 n HCl gelöst, auf 200 ml mit bidestilliertem H_2O aufgefüllt, davon ein Aliquot von 2 ml entnommen und dieses ebenfalls auf 200 ml aufgefüllt.

Dithizonlösung: ($5 \cdot 10^{-4}$ M) 51,4 mg Dithizon p. a. werden in 100 ml CCl_4 (frisch dest.) gelöst und 5 ml davon nochmals mit CCl_4 auf 100 ml verdünnt.

Maskierungsreagens: 3 g Diäthanolamin und 1,75 g CS_2 werden in 60 ml absolutem Methanol zu Diäthanoldithiocarbamat umgesetzt. 5 ml dieser Lösung und 45 ml der Pufferlösung (Pufferlösung = 2,7 g NH_4Cl + 5 ml conc. NH_4OH in 500 ml H_2O) werden gemischt und so zur Maskierung von störenden Kationen wie Cu, Ag, Hg, Pb usw. verwendet.

22.5.4.2. Durchführung der substöchiometrischen Analyse

a) Bestimmung von z_2: Zur Vergleichsbestimmung werden 2 ml Zn-Eichlösung und 2 ml der ^{65}Zn-Lösung mit bekannter spezifischer Aktivität mit 4 ml Maskierung-Pufferlösung und 8 ml Aqua dest. vermischt. Der pH-Wert wird auf $8 \pm 0{,}5$

eingestellt (1 n HCl; 1 n NH_3). Diese Lösung schüttelt man mit 5 ml der Dithizonlösung etwa 5 min. Die intensiv rote CCl_4-Phase wird abgelassen, auf einem Meßschälchen eingedampft und mit einem Szintillationszähler die Zählrate ermittelt (z_1). In der gleichen Weise werden 2 ml der ^{65}Zn-Lösung (ohne Zusatz von inaktivem Zn) mit Dithizonreagens substöchiometrisch extrahiert und gemessen (z_2). Je höher die spezifische Aktivität ist, um so empfindlicher ist die Methode zu gestalten. Der Zn-Gehalt des radioaktiven Zusatzes soll etwa dem der Analysenlösung entsprechen.

b) Bestimmung des Zinkgehaltes in $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$: Etwa 2 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ werden eingewogen, mit 2 ml der ^{65}Zn-Lösung usw., wie unter *a)* beschrieben, behandelt. Die gemessene Zählrate (z_1) ist ein Maß für den Zn-Gehalt, der nach Formel (22.5) berechnet wird:

$$X_1 = \left(\frac{a_2}{a_1} - 1\right) X_2 \quad \text{bzw.} \quad X_1 = \left(\frac{z_2}{z_1} - 1\right) X_2 .$$

c) Bestimmung des Blindwertes: Um Fehler durch Einschleppen von Zn-Spuren durch Reagenzien und Lösungsmittel zu vermeiden, wird eine weitere Bestimmung, wie unter *b)* beschrieben, jedoch ohne Analysenprobe durchgeführt.

22.5.5. Beispiel

Die Bestimmungen erfolgten wie beschrieben.

Zn-Gehalt der Eichlösung = 99,05 µg/ml

Zn-Gehalt der ^{65}Zn-Lösung = 104,2 µg/ml.

22.5.5.1. Bestimmung von z_2

2 ml ^{65}Zn-Lösung → $z_2 = 36502\ \text{min}^{-1}$.

22.5.5.2. Vergleichsbestimmungen

a) 2 ml ^{65}Zn-Lösung + 2 ml Eichlösung → $z_1 = 18631\ \text{min}^{-1}$

$$X_1 = \left(\frac{36502}{18631} - 1\right) \cdot 208{,}4 = 200{,}1\ \mu\text{g Zn}.$$

b) 2 ml ^{65}Zn-Lösung + 4 ml Eichlösung → $z_1 = 12662\ \text{min}^{-1}$

$$X_1 = \left(\frac{36502}{12662} - 1\right) \cdot 208{,}4 = 397\ \mu\text{g Zn}.$$

c) Blindwert < 1 µg Zn.

22.5.5.3. Zn-Gehalt im Magnesiumsulfat

2 ml ^{65}Zn-Lösung + 2,003 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ → $z_1 = 30361\ \text{min}^{-1}$

$$X_1 = \left(\frac{36502}{30361} - 1\right) \cdot 208{,}4 = 43{,}8\ \mu\text{g Zn} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}\,\%\ \text{Zn}.$$

Fehler der Aktivitätsmessung ± 2 µg Zn.

Literatur

[1] Broda, E., und T. Schönfeld: Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Band I. Leipzig 1962.
[2] Hecht, F., und M. K. Zacherl: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II. Wien 1955.
[3] Gest, H., M. D. Kamen and J. R. Reiner: Arch. Biochemistry **12** (1947) 273.
[4] Kamen, M. D.: Radioactive Tracers in Biology. New York 1951.
[5] Bloch, K., and H. S. Anker: Science [New York] **107** (1948) 228.
[6] Beerenbom, M., H. Sober and J. White: Arch. Biochemistry **29** (1950) 369.
[7] Ružička, J., and J. Starý: Talanta **8** (1961) 228, 296, 535. UJV 992/63 Ceskoslovenska Akademie VED.
[8] Koch, H.: Kernenergie **3** (1960) 315.
[9] Schwiegk, H.: Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1953.
[10] Reid, A. F., and M. K. Orr: J. clin. Invest. **29** (1950) 313.
[11] Armin, J. R., T. Grant, H. Pels and E. B. Reeve: J. Physiology **116** (1952) 59.
[12] Fabian, L., and B. J. Sweet: J. chem. Educat. **30** (1953) 63.
[13] Barnes, P. W., H., J. F. Lontit and E. B. Reeve: Clin. Sci. **7** (1948) 135, 155.
[14] Chapin, M. A., and J. F. Ross: Amer. J. Physiol. **137** (1942) 447.
[15] Gibson, J. G., W. C. Peacock, A. M. Seligman and T. Sack: J. clin. Invest. **25** (1946) 838.
[16] Courtice, F. C., and R. W. Gunton: J. Physiology **108** (1949) 405.
[17] Nachman, H. M. J., G. Watson and E. J. Evans: J. clin. Invest. **29** (1950) 258.
[18] Soberman, R., u. a.: J. biol. Chemistry **179** (1949) 31.
[19] Berger, E. Y., u. a.: Federat. Proc. **9** (1950) 11.
[20] Brodie, B. B.: Measurement of Total Body Water in M. B. Visscher: Methods of Medical Research, Bd. 4. Chicago 1951.
[21] Pace, N., L. Kline, H. Schachmann and M. Harfenist: J. biol. Chemistry **168** (1947) 459.
[22] Schloerb, P. R., u. a.: J. clin. Invest. **29** (1950) 1296.
[23] Steele, J. M., and N. Bull: Acad. Med. **27** (1951) 679.
[24] Schumacher, E., and H. J. Streiff: Helv. chim. Acta **41** (1958) 1771. Helv. chim. Acta **43** (1960) 1013.
[25] Suzuki, N.: Proc. 2. Conf. Radioisotopes Tokyo. 1958, S. 151.
Suzuki, N., and K. Kudo: Analytica chim. Acta **32**, 456, 1965.
[26] Zeman, A. J., Ružička und J. Starý, Talanta **10** (1963) 685.
[27] Ballaux, C., R. Dams and J. Hoste: Analytica chim. Acta **35** (1965) 141.

23. GRUPPE
RADIOMETRISCHE ANALYSE

Einführung [1]

Durch die hohe Empfindlichkeit, mit der die Radionuklide nachgewiesen werden können, sind radioaktive Leitisotope (Indikatoren) zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel in der chemischen Analytik (Gravimetrie) geworden. Sie sind besonders

zur Überprüfung und Weiterentwicklung bekannter Verfahren und Entwicklung neuer Analysenmethoden geeignet. Die klassischen quantitativen Analysenverfahren sind meist mit inaktiven Modellsubstanzen so ausgearbeitet worden, daß am Ende eine entsprechende Menge der einzelnen Komponenten gefunden wird. Bei näherer Betrachtung zeigten sich in vielen Fällen scheinbar richtige Ergebnisse, die durch Fehlerkompensation und nicht durch quantitative Trennung erzielt wurden. So konnten wir z. B. bei der Überprüfung der Kalium-Natrium-Trennung über die Chloroplatinate und Perchlorate ca. 3% des markierten Natriumsalzes (^{24}Na) in der entsprechenden Kaliumverbindung nachweisen [2]. Auch Verluste des Analysenmaterials während des Arbeitsganges, z. B. durch Verflüchtigung, Auswaschen, unkontrollierte Adsorption an Arbeitsgeräten oder Mitfällung, lassen sich mittels Leitisotopen auf einfachem Wege nachweisen. Selbst der Analytiker kann seine Arbeitsweise und -technik sowie Exaktheit und Sauberkeit bei der Arbeit durch Anwendung markierter Stoffe überprüfen!

Analysen mit radioaktiven Reagenzien wurden schon vor der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität mit natürlich vorkommenden Radionukliden wie ThB ausgearbeitet [3], [4], [5].

Die Analysen lassen sich auf verschiedenen Wegen durchführen. Im einfachsten Falle wird ein radioaktives Reagens verwendet, das mit dem zu bestimmenden Stoff einen schwerlöslichen Niederschlag bildet. Thallium z. B. wird mit Jod-131 als TlJ gefällt und radiometrisch ausgewertet [6]. Hat man kein Nuklid zur Bildung eines schwerlöslichen Salzes zur Verfügung, so kann die Analyse auf bestimmten Umwegen erfolgen. Ishibashi und Kishi haben Calcium und Lithium dadurch bestimmt, daß sie mit Phosphorsäure fällten, die Phosphate lösten und die freigesetzte Phosphorsäure mit Radioblei bestimmten [7]. (Zu dieser Zeit hatte man noch keinen Phosphor-32 zur Verfügung.)

Ähnliche Bestimmungen lassen sich durch Mitfällung eines Radionuklids durchführen. Dazu ist jedoch erforderlich, daß die Verteilungskoeffizienten bekannt sind und alle Fällungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Anhand der mitgefällten Aktivität läßt sich die Menge des Niederschlages bestimmen. Ehrenberg [5] hat diese Arbeitsweise zur Bestimmung von Oxalsäure mit $CaCl_2$, dem Thorium-B zugesetzt war, verwandt.

Andererseits besteht die Möglichkeit, bei sehr geringen Substanzmengen inaktive Träger in gewünschter Menge zuzusetzen und die Reinabscheidung nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse vorzunehmen. Solche Bestimmungen lassen sich auch als Titration ausführen (Aufgabe 23.3.).

23.1. Radiometrische Thalliumbestimmung

23.1.1. Aufgabenstellung

Es soll der Thalliumgehalt von zwei verschiedenen Analysenlösungen durch Fällung mit radioaktivem $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ und nachfolgender Aktivitätsmessung quantitativ bestimmt werden. Die Auswertung erfolgt durch Vergleichsmessung einer Probe mit bekanntem Thalliumgehalt.

23.1.2. Grundlagen

Substanzen mit großem Molekulargewicht (Zucker, Stärke) und Polymerisationsprodukte — deren Bestimmung sonst nur mit relativ großen Fehlern möglich ist — lassen sich durch Endgruppenbestimmungen mit radioaktiv markierten Reagenzien recht genau erfassen. Selbst wenn bei Fällungsanalysen das Reaktionsprodukt relativ löslich ist bzw. die Reaktionen nicht stöchiometrisch verlaufen, kann man anhand der konstanten Verteilung des Radionuklids zwischen zwei Phasen die Masse des Niederschlags ermitteln. Sehr einfach sind quantitative Analysen mit Hilfe radioaktiver Reagenzien durchzuführen, wenn die Reaktion streng stöchiometrisch, praktisch vollkommen nach der gewünschten Seite verläuft und das Reaktionsprodukt sich leicht, z. B. als schwerlösliche Verbindung, von den Ausgangsstoffen abtrennen läßt. Dazu wird nach dem Schema

$$A + B \rightarrow C$$

der zu bestimmende Stoff A mit einem Überschuß des radioaktiv markierten Stoffes B, dessen Gesamtaktivität bekannt ist, umgesetzt. Man filtriert den Niederschlag C ab und bringt diesen direkt zur Messung. Andererseits kann das Filtrat, in dem sich der nicht umgesetzte Teil des Stoffes B befindet, gemessen und anhand der Umsatzverhältnisse die Stoffmenge A berechnet werden.

Im vorliegenden Versuch sollen Mikromengen Thallium (0,2—3 mg) durch ^{60}Co-indiziertes $[(Co(NH_3)_6]Cl_3$ als $[Co(NH_3)_6]TlCl_6$ gefällt und radiometrisch bestimmt werden [17]. Solche Untersuchungen gewinnen heute immer mehr an Bedeutung, da Thallium ähnliche toxische Wirkungen wie Arsen zeigt und quantitative Mikrobestimmungen von Interesse sind [8], [9].

23.1.3. Zubehör

Bechergläser (10 ml) mit ml-Einteilung
Mikrobürette
Heizplatte oder Ultrarotlampe
Zentrifuge
Pipette (2 ml)
komplette Meßanordnung
TlCl-Analysenlösung
Chlorwasser
Kobalthexamintrichloridlösung (^{60}Co) (6 mg/ml schwach salzsauer)

23.1.4. Arbeitsanleitung

Die Vergleichs- und Analysenlösungen werden in Zentrifugengläschen mit je 1,5 ml Chlorwasser erwärmt und eingedunstet. Dabei wird das Thallium von der einwertigen zur dreiwertigen Stufe oxydiert. Es ist darauf zu achten, daß die Oxydation vollständig ist, da sonst falsche Analysenwerte erhalten werden!

Oxydationsvorgang:

$$Tl^+ + ClO^- + 2\,H^+ \rightarrow Tl^{3+} + Cl^- + H_2O.$$

Bei Ende der Oxydation soll das Flüssigkeitsvolumen etwa 1 ml, jedoch höchstens 1,5 ml betragen. Man läßt die Lösungen abkühlen und gibt tropfenweise die aktive $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung zu, bis die Lösung eine ganz schwach orangerote Färbung bekommt. Nachdem sich der Niederschlag gebildet hat, läßt man ihn etwa 1 Stunde stehen.

Fällungsvorgang:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + TlCl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]TlCl_6 .$$

Die Lösungen werden zentrifugiert, die Niederschläge mit verdünnter HCl aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. In einem Bohrlochszintillationszähler erfolgen die Aktivitätsmessungen des schwerlöslichen Tl-Komplexes. Werden die Messungen im Flüssigkeitszählrohr durchgeführt, so kann der Niederschlag in 3%iger Wasserstoffperoxidlösung unter Zugabe weniger Tropfen Eisessig gelöst, mit H_2O verdünnt und im Zählrohr die Aktivität der Lösung ermittelt werden. 1 mg $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \triangleq 0{,}764$ mg Tl.

Der Thalliumgehalt wird wie folgt berechnet:

$$x_A = \frac{z_A}{z_V}\, x_V ,$$

x_A = Tl-Gehalt der Analysenprobe (mg);
x_V = Tl-Gehalt der Vergleichsprobe (mg);
z_V = Zählrate der Vergleichsprobe;
z_A = Zählrate der Analysenprobe.

Werden zu allen Analysenlösungen gleiche Mengen des radioaktiven Reagens gegeben, so kann man die Zählraten der Ausgangslösung z_g und der überstehenden Flüssigkeit $z_{A'}$ zur Berechnung heranziehen.

$$x_A = \frac{z_g - z_{A'}}{z_g}\, x_g .$$

x_g ist die der verwandten Reagenslösung äquivalente Tl-Menge. Damit entfällt die Vergleichsfällung.

23.1.5. Beispiel

Zu jeder Probe wurde 1 ml Kobalthexamintrichloridlösung (6 mg/ml) gegeben und durch Aktivitätsmessung der Niederschläge der Tl-Gehalt berechnet. Tabelle 34 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 34: Thalliumbestimmung mit $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Lösungen	Zählrate des $[Co(NH_3)_6]TlCl_6$ z min^{-1}	Tl gefunden X_A mg	Tl vorgelegt mg	Fehler %
Vergleichsprobe	16625	—	4,58	—
1	9152	2,52	2,55	1,2
2	13628	3,75	3,83	2,1
3	15190	4,19	4,22	0,9
4	15071	4,14	4,08	1,5

23.2. Bariumbestimmung mit ^{35}S-markierter Schwefelsäure

23.2.1. *Aufgabenstellung*

Der Bariumgehalt einer Lösung ist durch Fällung mit Schwefel-35-haltiger Schwefelsäure zu bestimmen. Die radiometrische Auswertung erfolgt mittels einer Vergleichslösung mit bekanntem Bariumgehalt.

23.2.2. *Grundlagen*

Sehr geringe Bariummengen, z. B. in biologischen Materialien, lassen sich vorteilhaft und empfindlich bei Verwendung radioaktiv markierter Reagenzien erfassen. Wird eine Fällung mit $H_2^{35}SO_4$ durchgeführt, so sind — durch die geringe β-Energie des ^{35}S (Aufgabe 5.3.) bedingt — die Präparate zur Aktivitätsmessung mit besonderer Sorgfalt herzustellen (vgl. Aufgabe 32.2.). Es ist daher zweckmäßig, die Fällung in Zentrifugiergefäßen (Abb. 196), in denen auch die

Abb. 196
Flüssigkeitsdichtes Metallgefäß zur Erzeugung und Messung gleichmäßiger Niederschläge
a) Anordnung zur Herstellung der Meßprobe, *b)* Anordnung zur Messung des Niederschlags

Aktivitätsmessung erfolgen kann, auszuführen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß bei Präparateschichten > 8 mg/cm^2 $Ba^{35}SO_4$ [10] die Selbstabsorption korrigiert werden muß. Die Aktivitätsmessungen sind prinzipiell — nach Reduktion des $^{35}SO_4^{2-}$ zu $^{35}SO_2$ oder $H_2^{35}S$ — auch in der Gasphase oder mit einer $Ba^{35}SO_4$-Suspension im Flüssigkeitsszintillationszähler möglich.

23.2.3. *Zubehör*

Analysenlösung
0,1 n ^{35}S-markierte H_2SO_4
Alkohol
Äther
Fortunapipetten
Fällungsgefäß
Zentrifuge
komplette Meßanordnung

23.2.4. *Arbeitsanleitung*

Die bariumhaltige Lösung (5 ml) erwärmt man in einem zerlegbaren Zentrifugiergefäß (Abb. 196) auf etwa 80 °C. Mit einem geringen Überschuß H_2SO_4 fällt man unter Rühren $BaSO_4$ aus. Der Niederschlag bleibt $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird zentrifugiert, die überstehende Lösung abgesaugt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Man zentrifugiert und zieht die überstehende Lösung ab. Mit 5 ml Alkohol und 5 ml Äther wird wie oben gewaschen und bei 110 °C kurz getrocknet. Zur Messung wird der zylindrische Teil des Metallgefäßes durch einen Ring ersetzt und das Präparat in dieser Form unter ein dünnwandiges Glockenzählrohr oder in einem Gasdurchflußzähler zur Messung gebracht.

23.2.5. *Beispiel*

Die Reproduzierbarkeit der Bariumbestimmung wurde untersucht. Fällung erfolgte immer aus 10 ml Lösungsvolumen (Tabelle 35).

Tabelle 35: Ergebnisse der Bariumbestimmung

Ba^{2+} vorgelegt mg	Zählrate des $BaSO_4$ z min^{-1}	Ba^{2+} gefunden mg	Fehler %
20	6974	—	—
15	5126	14,7	2
10	3587	10,3	3
5	1569	4,5	10

23.3. Radiometrische Titration von Chlorid mit ^{110}Ag

23.3.1. *Aufgabenstellung*

Der Chlorionengehalt einer Lösung soll durch radiometrische Titration mit radioaktiv markierter $AgNO_3$-Normallösung ermittelt werden. Die Auswertung erfolgt graphisch.

23.3.2. *Grundlagen* [11]—[14]

Als Sonderform der Analyse mit radioaktiven Reagenzien gewinnt die radiometrische Titration — bei der radioaktive Stoffe als Titrationsindikator dienen — immer mehr an Bedeutung.

Im Falle der radiometrischen Fällungstitration kennt man drei Arten ihrer Ausführung.

1. Titration einer inaktiven Substanz mit einer radioaktiven Maßlösung

$$AC + {}^{*}BD \rightleftarrows A{}^{*}B + CD,$$

2. Bestimmung einer radioaktiven Substanz mit einer inaktiven Maßlösung

$${}^{*}AC + BD \rightleftarrows {}^{*}AB + CD,$$

3. Titration einer radioaktiven Substanz mit einer radioaktiven Maßlösung

$${}^{*}AC + {}^{*}BD \rightleftarrows {}^{*}A{}^{*}B + CD.$$

Im ersten Fall bleibt die Radioaktivität der Lösung bis zum Äquivalenzpunkt praktisch unverändert gering, danach nimmt sie zu (Kurve I, Abb. 197). Im zweiten Fall geht die sich bildende radioaktive Verbindung in den Niederschlag,

Abb. 197 Prinzipieller Verlauf radiometrischer Titrationskurven

d. h., die Radioaktivität der Lösung nimmt bis zum Äquivalenzpunkt ab und bleibt dann konstant (Kurve II, Abb. 197). Im dritten Fall verringert sich die Radioaktivität der Lösung bis zum Äquivalenzpunkt und wächst danach wieder an (Kurve II und I der Abb. 197).

Solche radiometrischen Titrationen lassen sich in Apparaturen, wie sie Abb. 198 zeigt, durchführen. Während der Titration wird ein Teil der Lösung zur Messung an das Zählrohr gesaugt und damit der Aktivitätsverlauf ermittelt. Recht einfach gestaltet sich die Analyse, wenn gleiche Teile der Analysenlösung in mindestens 2 Becher- oder Zentrifugengläser gebracht und mit unterschiedlichen Mengen Reagens versetzt werden (Fall 1 im Überschuß; Fall 2 im Unterschuß). Durch

Abb. 198 Apparatur zur radiometrischen Titration

Aktivitätsmessung der überstehenden Lösung erhält man 2 Meßpunkte einer Geraden, die die Abszisse am Äquivalenzpunkt schneidet. Die Endpunkte können auch rechnerisch ermittelt werden. Es gilt für Fall 1 (vgl. Abb. 197, Kurve I)

$$x = \frac{z_4 c - z_3 d}{z_4 - z_3}.$$

Für konstante Reagensvorlage bzw. Titration einer radioaktiven Analysensubstanz (Fall 2) berechnet sich x (Abb. 197, Kurve II), wenn $z_3 < z_4$; $c < d$ nach

$$x = \frac{z_1 b - z_2 a}{z_1 - z_2}.$$

Ist die Gesamtaktivität der Analysenlösung bzw. des vorgelegten radioaktiven Reagens bekannt, dann kommt man mit einer Fällung aus ($z_1 < z_g$)

$$x = a \frac{z_g}{z_g - z_1},$$

$z_{1 \cdots 4}$ = Zählrate der Lösung nach Fällung mit der Reagensmenge $a \to d$;
z_g = Gesamtzählrate der vorgelegten Lösung.

23.3.3. *Zubehör*

Analysenlösung (NaCl)
0,1 n Silbernitratlösung ^{110}Ag
Titrationsapparatur
verdünnte Salpetersäure
komplette Meßanordnung

23.3.4. *Arbeitsanleitung*

Die Analysenlösung wird im Titrationskolben (Abb. 198) auf 60 bis 80 °C erwärmt und mechanisch gerührt. Nun fügt man die eingestellte Silbernitrat-

lösung zu (Volumen notieren). Zur Aktivitätsbestimmung saugt man die Lösung mittels einer Spritze in den Zählrohrraum. Dabei ist zu beachten, daß der Flüssigkeitsspiegel bei allen Messungen gleiche Höhe hat. Eine Glassinterplatte im Ansaugrohr verhindert das Mitreißen des bereits ausgefallenen Silberchlorids. Die gemessene Flüssigkeit wird wieder in den Reaktionskolben zurückgedrückt. Man gibt eine weitere Portion $AgNO_3$-Lösung zu und bestimmt die Zählrate der Lösung. Diesen Vorgang wiederholt man so oft, daß mindestens zwei Messungen nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes vorliegen. Die Zählraten trägt man gegen die zugegebene Menge Silbernitratlösung auf und ermittelt das zur Bestimmung des Chlorids benötigte $AgNO_3$. Auf bekannte Weise ist der Cl-Gehalt zu berechnen. Hat man keine Titrationsapparatur zur Verfügung, so kann die Bestimmung durch mindestens zwei Fällungen mit aliquoten Teilen der Analysenlösungen und verschieden großem Reagensüberschuß durchgeführt und graphisch oder rechnerisch ausgewertet werden.

23.3.5. Beispiel

Zu 100 ml einer Lösung, die 30 mg Chloridionen enthielt, wurden 10 ml ^{110}Ag-haltige 0,1 n Silbernitratlösung zugegeben und die Zählrate der Lösung ermittelt. Es wurden noch dreimal 2 ml Silbernitrat zugegeben und die Zählraten

Abb. 199 Radiometrische Titration von Cl^- mit ^{110}Ag-markierter $AgNO_3$-Lösung

bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 199 graphisch dargestellt. Nach Zugabe von 8,5 ml der 0,1 n $AgNO_3$-Lösung war der Äquivalenzpunkt erreicht. Verbrauch: 144,4 mg $AgNO_3$. Das entspricht einer Cl^--Menge von 30,14 mg.

23.4. Aluminiumbestimmung durch radiokomplexometrische Titration

23.4.1. Aufgabenstellung

Der Al^{3+}-Gehalt einer Lösung ist durch EDTA-Titration und Rücktitration des überschüssigen EDTA mit Ca^{2+}-Ionen in Gegenwart von $^{110}AgJO_3$ radiometrisch zu bestimmen. Die Bestimmung erfolgt in einer Titrationsapparatur (Abb. 198). Man zeichne und erkläre die Titrationskurve.

23.4.2. Grundlagen

Neben der Fällungstitration wird sehr häufig, besonders bei den chelatometrischen Titrationen, die extraktive radiometrische Titration angewandt. Dadurch erübrigt sich eine Phasentrennung, und man kann den Aktivitätsverlauf, z. B. in der wäßrigen Phase, durch Anbringen geeigneter Zählrohre kontinuierlich verfolgen. Soll Ag radiometrisch mit Dithizon bestimmt werden, so wird das aus naheliegenden Gründen mit ^{110}Ag als Leitisotop geschehen. Es läßt sich aber auch u. a. ^{65}Zn als nichtisotoper Indikator dann zur Ag-Bestimmung verwenden, wenn ein solcher *p*H-Wert gewählt wird, bei dem die Stabilitätskonstanten unterschiedlich sind, d. h., zuerst muß das Ag und danach das ^{65}Zn als Komplex extrahiert werden. Auf diesem Wege können auch mehrere Kationen nebeneinander quantitativ erfaßt werden. Abbildung 200 zeigt die Titrationskurve für ein

Abb. 200
Radiometrische Titration von 3 Kationen mit Dithizon in Gegenwart von ^{209}Hg und ^{65}Zn

Hg-Ag-Zn-Gemisch, das mit ^{203}Hg und ^{65}Zn markiert wurde. Es sind eine Vielzahl anderer Varianten bekannt. Hier soll lediglich noch die Titration mit radioaktiven Adsorptionsindikatoren genannt werden. Setzt man beispielsweise bei einer Sulfatbestimmung mit $BaCl_2$ der Analysenlösung trägerarmes $^{32}PO_4^{3-}$ zu, so wird das ausfallende $BaSO_4$ vor Erreichen des Äquivalenzpunktes eine negative Oberflächenladung tragen (vgl. 14. Gruppe) und praktisch kein Phosphat adsorbieren [15]. Am Äquivalenzpunkt erfolgt eine Umladung des Niederschlages, der nun die Phosphationen stark adsorbiert. Der Äquivalenzpunkt gibt sich durch einen plötzlichen Aktivitätsabfall in der Lösung zu erkennen.

Zu der im Versuch durchzuführenden Aluminiumbestimmung [16] wird die Analysenlösung mit einem Überschuß an EDTA versetzt. In Gegenwart von $^{110}AgJO_3$ als Indikator — das komplex in Lösung geht — wird das überschüssige EDTA mit Ca^{2+}-Ionen zurücktitriert. Ist das freie EDTA verbraucht, dann verdrängt Calcium das Silber aus dem EDTA-Komplex. $AgJO_3$ fällt aus, was sich am Aktivitätsabfall der Lösung bemerkbar macht (vgl. Abb. 201).

Abb. 201
Rücktitration überschüssiger EDTA-Lösung mit 0,1 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung in Gegenwart von $^{110}AgJO_3$ als Indikator

Während der Titration laufen folgende Reaktionen (EDTA = Y):

$$pK(^{110}AgY)^{3-} < pK(CaY)^{2-} < pK(AlY)^{-}$$

ab.

$$(H_2Y)^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows (CaY)^{2-} + 2\,H^+ \quad \text{(Kurvenast } A \rightarrow B\text{)}$$
$$(^{110}AgY)^{3-} + Ca^{2+} \rightleftarrows (CaY)^{2-} + {}^{110}Ag^+$$
$$^{110}Ag^+ + JO_3^- \rightarrow {}^{110}AgJO_3 \quad \text{(Kurvenast } B \rightarrow C\text{)}$$

23.4.3. Zubehör

0,1 m EDTA-Lösung (pH = 10)
0,1 m $Al(NO_3)_3$-Lösung
0,1 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung
$^{110}AgJO_3$-Suspension, ca. 1 μCi/mg
1 n NaOH-Lösung
Titrationsapparatur mit Meßanordnung

23.4.4. Arbeitsanleitung

Die Lösung, die das zu bestimmende Aluminium enthält, bringt man in die Titrationsapparatur und gibt genau eingestellte EDTA-Lösung im Überschuß zu. Mit Natronlauge wird der pH-Wert der Lösung auf etwa 10 eingestellt. Nun

erwärmt man zum Sieden, rührt und gibt eine Suspension von ca. 10 mg $^{110}AgJO_3$ zu. Wenn der Niederschlag restlos gelöst ist, wird das überschüssige EDTA mit 0,1 m Calciumnitratlösung zurücktitriert. Dabei ist die Aktivität der Lösung periodisch nach Zugabe von ca. je 0,5 ml $Ca(NO_3)_2$-Lösung zu messen. Die Meßwerte werden graphisch dargestellt, der Äquivalenzpunkt ermittelt und der Al-Gehalt der Lösung berechnet.

23.4.5. Beispiel

10 ml einer 0,1 m $Al(NO_3)_3$-Lösung wurden mit 10 ml 0,1 m EDTA-Lösung versetzt und die Titration, wie beschrieben, durchgeführt. Abb. 201 zeigt die Titrationskurve. Danach wurden 5 ml zur Komplexbildung des Al verbraucht und 5 ml davon mit Ca^{2+} zurücktitriert. Die Ergebnisse entsprechen dem theoretischen Wert von 13,48 mg Al.

Literatur

[1] Hecht, F., und M. K. Zacherl: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II. Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie. Wien 1955.
[2] Koch, H.: Kernenergie **3** (1960) H. 4, S. 315.
[3] Ehrenberg, R.: Biochem. Z. **164** (1925) 183.
[4] Ehrenberg, R.: Biochem. Z. **172** (1926) 10.
[5] Ehrenberg, R.: Biochem. Z. **183** (1927) 63.
[6] Mouren, H., P. Chovin et. R. Daudel: C. R. Acad. Sci. Paris **219** (1944) 127.
[7] Ishibashi, M., and H. Kishi: J. chem. Soc. Japan **57** (1936) 1039.
[8] Murakami, Y.: Bull. chem. Soc. Japan **22** (1949) 206.
[9] Ishimori, T.: Bull. chem. Soc. Japan **26** (1953) 336.
[10] Hendricks, R. H., L. C. Bryner, M. D. Thomas and J. O. Ivie: J. physic. Chem. **47** (1943) 469.
[11] Langer, A.: J. physic. Chem. **45** (1941) 639.
[12] Langer, A.: Analytic. chem. **22** (1950) 1288.
[13] Alimarin, I. P., u. J. M. Gibalo: Sawodskaja Lab. **21** (1955) 1022.
[14] Tölgyessy, J.: Chem. Listy **54** (1960) 686.
[15] Escue, R. B., and N. P. Bulloch: Analytic. Chem. **25** (1953) 1932.
[16] Braun, T.: Acta chim. Acad. Sci. hung. t. **41** (1964) 199.
[17] Koch, H.: Kernenergie **3** (1960) H. 7, S. 609.

24. GRUPPE
RINGOFENMETHODE

Einführung

Die Ringofenmethode ist eine der neuesten Arbeitstechniken der analytischen Chemie. Ihre besonderen Vorzüge — Einfachheit, Schnelligkeit und geringer apparativer Aufwand — führten schon wenige Jahre nach der ersten Publikation im Jahre 1954 [1] zu einer vielseitigen Verwendung bei der qualitativen und halbquantitativen Bestimmung äußerst geringer Mengen anorganischer und organischer Substanzen.

Will man z. B. in einem Tropfen Substanzen in Mikromengen nachweisen, so bedient man sich oft vorteilhafterweise der Tüpfelanalyse [2], d. h., man führt eine spezifische Nachweisreaktion aus, wobei der Tropfen auf Filterpapier aufgebracht werden kann. Es treten jedoch Schwierigkeiten auf, wenn mehrere Substanzen zu bestimmen sind und eine Trennung durchgeführt werden muß. In einem solchen Fall kann man eine Substanz durch eine Fällung auf dem Papier fixieren und die andere mit einem Lösungsmittel auswaschen, so daß beide Substanzen auf dem Papier getrennt nachgewiesen werden können. Die Konzentration der ausgewaschenen Substanz und damit auch die Empfindlichkeit der Analysenmethode nimmt aber dabei stark ab. Mit Hilfe des Ringofens nach H. Weisz ist es nun möglich, die Substanz wieder soweit zu konzentrieren, daß die Ausgangskonzentration noch übertroffen wird.

Der Ringofen (Abb. 202) besteht im wesentlichen aus einem beheizbaren zylindrischen Block *H* (Material: Aluminium; Stahl oder Kupfer, oberflächlich vergoldet oder mit Platinauflage; Glas) mit einer vertikalen Bohrung und einer justierbaren Halterungsvorrichtung für das Glasrohr *Gl*.

Abb. 202 Ringofen nach Weisz

Man trägt das zu trennende Substanzgemisch in der Mitte eines Rundfilters (quantitatives Filterpapier bzw. Chromatographiepapier) auf und legt das Rundfilter dann so auf den heißen Ringofen, daß sich der Substanzfleck genau unter dem Glasrohr *Gl* befindet, und beschwert es mit einem Porzellan- oder Metallring *P*. Durch das Glasrohr wird eine mit Lösungsmittel gefüllte Kapillarpipette

auf das Filter gesetzt. Die Kapillarpipette und das Führungsrohr wurden vorher mit Hilfe eines kleinen Metallblocks *H* zentriert (Abb. 203).

Die Temperatur des Ringofens soll etwa 10 °C über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen. Die Einstellung geschieht bei Verwendung einer elektrischen Heizung mit einem Regeltrafo oder -widerstand. Das Filterpapier saugt die Flüssigkeit aus der Kapillare, und die löslichen Bestandteile des Substanzgemisches werden ausgewaschen und an der Begrenzung der Bohrung des Heizblockes durch Verdampfen des Lösungsmittels konzentriert. Eine quantitative Abtrennung der löslichen Komponenten von den ausgefällten wird in wenigen Minuten erreicht. Die dazu notwendige Flüssigkeitsmenge entspricht mehreren Füllungen der Kapillarpipette. Die Glühlampe *L* (Abb. 202) dient der besseren Beobachtung des Auswaschvorganges. Nach dem Trocknen des Filters können die Substanzen getrennt nachgewiesen werden.

H

Abb. 203 Zentrieren der Kapillarpipette

Ein einfaches Beispiel einer derartigen Trennung ist der Nachweis von Blei, Eisen und Kupfer in einem Tropfen Analysensubstanz. Man bringt den Tropfen auf die Mitte des Rundfilters und fällt Blei und Kupfer als Sulfide mit Schwefelwasserstoff aus. Dann wäscht man in der angegebenen Weise mit 0,05 n HCl das Eisen in die Ringzone und stanzt die zurückgebliebenen Sulfide aus. Das ausgestanzte Filterscheibchen wird in die Mitte eines neuen Rundfilters, genau unter das Glasführungsrohr *Gl*, gelegt und das Kupfer mit Ammoniakwasser (1:5) abgetrennt. Eisen (Ring 1), Kupfer (Ring 2) und Blei (Filterscheibchen) können nun identifiziert werden.

Außer nach der hier angeführten Fällungstechnik kann man Trennungen z. B. durch Flüssig-flüssig-Extraktion durchführen. Durch geschickte Wahl aufeinanderfolgender Trennschritte ist die Methode erfolgreich zur Analyse äußerst komplizierter Gemische angewandt worden. So beschrieben West und Mukherji [4] einen Trennungsgang für 35 Metallionen und Peurifoy und Nager [5] den Nachweis stickstoffhaltiger Verbindungen in Erdölfraktionen. Dienen zur Identifizierung der getrennten Substanzen Farbreaktionen, so ist durch Vergleich der Farbintensität mit einer entsprechenden Standardskala eine halbquantitative Analyse möglich.

Bereits 1956 zeigten Weisz und Scott [6], daß die Ringofentechnik ausgezeichnet für radiochemische Trennungen und zum Nachweis geringster Aktivitätsmengen geeignet ist. Sie untersuchten einen Tropfen auf seinen Gehalt an Sulfat-, Phosphat- (markiert mit ^{35}S bzw. ^{32}P) und radioaktiven Jodidionen, indem sie nach Trägerzusatz die Substanzen mit Wasser in die Ringzone wuschen und aus dem Filter 3 Sektoren schnitten. In diesen Sektoren wurde je ein Ion durch Baden in einer Lösung eines geeigneten Reagens ausgefällt (z. B. für Sulfat Bariumchlorid, für Phosphat Magnesiumchlorid und Ammoniak und für Jodid Silbernitrat) und die anderen ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurden die Sektoren auf einen Film gelegt. Eine Schwärzung zeigt die Anwesenheit des entsprechenden Ions an. Die Autoradiogramme wurden auch zur halbquantitativen

Bestimmung der Nuklide verwendet. Allgemein können zur Identifizierung alle bekannten Nachweismethoden für die Kernstrahlung herangezogen werden. Die Leistungsfähigkeit der Methode kommt in einem systematischen Trennungsgang für Uranspaltprodukte mittlerer bis langer Halbwertszeiten zum Ausdruck. In einem einzigen Probetropfen konnten Cäsium, Jod, Strontium, Barium, Zirkonium, Niob, Ruthen, Yttrium und die Seltenen Erden identifiziert und ihre ungefähre Aktivität angegeben werden [7]. Unter Anwendung der Isotopenverdünnungsanalyse wurden inaktives Calcium, Phosphat und Eisen im Bereich von 0,05 bis 1 $\mu g/\mu l$ halbquantitativ bestimmt [8].

Die Kombinationsmöglichkeiten der Ringofentechnik mit anderen Analysenmethoden, wie Elektrographie, Emissionsspektrographie, Papierchromatographie, Ionenaustausch und Dünnschichtchromatographie, sollen hier nur genannt werden. Betreffs detaillierter Angaben sei auf die Monographie [3] und die Übersichtsartikel [9], [10] verwiesen.

24.1. Abtrennung des ^{137m}Ba von seiner Muttersubstanz ^{137}Cs

24.1.1. Aufgabenstellung

Es soll das ^{137m}Ba vom ^{137}Cs nach der Ringofenmethode abgetrennt und autoradiographisch die Konzentrationsverteilung der Aktivitäten einmal unmittelbar nach der Trennung und ein zweites Mal etwa 30 min danach festgestellt werden.

Nach Wiedereinstellung des radioaktiven Gleichgewichts ist eine 2. Abtrennung durchzuführen, um die Abfallkurve des ^{137m}Ba aufzunehmen und um seine Halbwertszeit, die Ausbeute und den Trennfaktor zu bestimmen.

24.1.2. Grundlagen

Mutter-Tochter-Trennungen bereiten besonders dann Schwierigkeiten, wenn die Halbwertszeit der Tochtersubstanz sehr kurz ist. Das Tochternuklid liegt dann nur in äußerst geringen Substanzmengen vor; die Trennung muß außerdem sehr rasch erfolgen. Mit Hilfe der Ringofenmethode lassen sich solche Trennungen einfach und schnell durchführen. Dazu fixiert man zweckmäßigerweise die langlebige Muttersubstanz in der Mitte des Rundfilters und konzentriert das Tochternuklid in der Ringzone. Der Tüpfelfleck in der Mitte kann ausgeschnitten und in bestimmten Zeitabständen die nachgebildete Tochtersubstanz auf ein neues Rundfilter ausgewaschen werden.

Im Falle des Gemisches $^{137}Cs/^{137m}Ba$ verwendet man Filterpapier, das mit einem anorganischen Ionenaustauscher (z. B. $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ = Berliner Blau) imprägniert wurde. Das Cäsiumion wird durch den Ionenaustauscher besonders fest und selektiv adsorbiert, während man das Ba^{2+} mit 0,05 n HCl in die Ringzone überführen kann [11].

Die Brauchbarkeit einer solchen Trennung wird durch ihre Ausbeute und den Trennfaktor bestimmt.

24.1.3. Zubehör

^{137}Cs-Lösung (1 mCi/ml)
0,05 n HCl
1 n HNO_3
2%ige $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$-Lösung
salzsaure $FeCl_3$-Lösung (0,5% Fe^{3+}; $pH \approx 1$)
Rundfilter Durchmesser: 55 mm
 Qualität: MN 2260 (Macherey, Nagel u. Co., Düren);
 FN 3 (VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag)
Makro-Autoradiographie-Film AF 66 (VEB Filmfabrik Wolfen)
Entwickler- und Fixierbad
Ringofen mit Zubehör
Kapillarpipetten
Szintillationszählanordnung mit NaJ/Tl-Kristall
Stoppuhr

24.1.4. Arbeitsanleitung

Zunächst werden die Rundfilter mit Berliner Blau imprägniert. Dazu werden sie mit einer $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$-Lösung getränkt und 15 bis 30 s in eine salzsaure $FeCl_3$-Lösung getaucht. Anschließend legt man sie nacheinander zweimal 15 min in 1 n HNO_3 und 1 Stunde in destilliertes Wasser. Zwischendurch werden sie jeweils zwischen Filterpapier abgepreßt. Die so vorbehandelten Filter werden auf Filterpapier an der Luft getrocknet.

Mit einer Kapillarpipette trägt man nun in der Mitte des Rundfilters ca. 1 µCi ^{137}Cs auf und bringt es auf den arbeitsbereiten Ringofen (Temperatur 110 °C; Glasführungsrohr mit Kapillarpipette zentriert). Mit Hilfe von Kapillarpipetten, die durch Berühren der Flüssigkeitsoberfläche mit 0,05 n HCl gefüllt werden, wird das ^{137m}Ba schnell in die Ringzone gewaschen (benötigtes Volumen: etwa 100 µl). Das getrocknete Rundfilter wird 20 min auf den Autoradiographiefilm gelegt und mit einer beschwerten Glasplatte angedrückt. 30 min nach der Trennung wird in der gleichen Weise ein 2. Autoradiogramm angefertigt. Der Vergleich der entwickelten und fixierten Filme zeigt deutlich, daß nach 30 min das ^{137m}Ba abgeklungen ist. Das ^{137}Cs blieb im ursprünglichen Tüpfelfleck.

Mit demselben Filter führt man 1 Stunde nach der 1. Trennung eine zweite gleichartige aus. Vorher ist die Zählrate der aufgetragenen Ausgangsaktivität (z_v) zu bestimmen. Man drückt zu Beginn der Trennung die Stoppuhr und legt den für die Auswertung notwendigen genauen Zeitpunkt der Trennung ($t = 0$) in die Mitte der dafür benötigten Zeitdauer. Aus der Mitte des getrockneten Rundfilters wird dann ein Filterscheibchen mit einem Durchmesser von 17 mm ausgestanzt (Korkbohrer). Der Rest des Filters mit dem ^{137m}Ba wird sofort in die Abschirmkammer gebracht und in Abständen von einer Minute die Zählrate (Meßdauer = 30 s) bis zum Abklingen der ^{137m}Ba-Aktivität bestimmt.

Es ist günstig, alle Aktivitätsbestimmungen auf Messungen der γ-Strahlung des ^{137m}Ba mit einer Szintillationszählanordnung mit einem NaJ/Tl-Kristall zurückzuführen und einen Mindestabstand Präparat—Meßkopf von 8 cm einzuhalten.

Eine Stunde nach Beendigung der 2. Trennung mißt man noch einmal die Zählrate des Ringes (z_n). Zeichnet man jetzt die Abfallkurve des ^{137m}Ba, so kann man die Halbwertszeit und die Zählrate zum Zeitpunkt $t = 0$ (durch Extrapolation) (z'_n) ablesen.

Ausbeute $= (z'_n/z_v) \cdot [100\%]$ und Trennfaktor ($= z'_n/z_n$; s. Aufgabe 14.3.) können nun berechnet werden.

24.1.5. Beispiel

2,3 µCi ^{137}Cs wurden in der Mitte eines mit Berliner Blau imprägnierten Rundfilters (FN 3) aufgetragen und die Trennung, wie angegeben, durchgeführt. Abb. 204 zeigt Kopien der Autoradiogramme. Danach wurde die Zählrate des Rundfilters

a b

Abb. 204 Kopien der Autoradiogramme
Beginn der Exposition *a)* 1 min, *b)* 30 min nach Beendigung der Trennung
Expositionszeit 20 min; Trenndauer 3 min

gemessen ($z_v = 59140$ min^{-1}). Eine Stunde nach der 1. Trennung wurde auf demselben Rundfilter die 2. Trennung durchgeführt. Dauer der Trennung: 3 min (1,5 min nach Trennbeginn: $t = 0$). Die erste Messung der Abfallkurve wurde eine Minute nach Beendigung der Trennung begonnen.

Nach einer weiteren Stunde wurde nochmals die Zählrate des Ringes bestimmt: $z_n = 2$ min^{-1}.

Die Extrapolation der Abfallkurve des ^{137m}Ba ergab $z'_n = 57000$ min^{-1}. Somit ergeben sich eine Ausbeute von 96% und ein Trennfaktor von $3 \cdot 10^4$.

Anmerkung: Analog läßt sich ^{99m}Tc vom ^{99}Mo abtrennen. Man imprägniert das Rundfilter ebenfalls mit Berliner Blau, trocknet es aber vor Gebrauch 10 min bei 110 °C. Verwendet man eine alkalische $Na_2^{99}MoO_4$-Lösung, so säuert man sie vor dem Auftragen mit konzentrierter Salpetersäure an. Als Waschflüssigkeit dient 0,05 n HNO_3. Es werden Ausbeuten von 70 bis über 90% und Dekontaminationsfaktoren $\geqq 10^3$ erreicht [12].

Literatur

[1] Weisz, H.: Mikrochim. Acta [Wien] (1954) 140.
[2] Feigl, F.: Tüpfelanalyse. Frankfurt a. Main 1960.
[3] Weisz, H.: Microanalysis by the Ring Oven Technique. Oxford 1961.
[4] West, P. W., and A. K. Mukherji: Analytic. Chem. **31** (1959) 947.
[5] Peurifoy, P. V., and M. Nager: Analytic. Chem. **32** (1960) 1135.
[6] Weisz, H., and F. Scott: Mikrochim. Acta [Wien] (1956) 1856.
[7] Weisz, H., und D. Klockow: Talanta **12** (1965) 55.
[8] Weisz, H., und D. Klockow: Mikrochim. Acta [Wien] (1963) 1082.
[9] Weisz, H.: Talanta **11** (1964) 1041.
[10] Weisz, H.: Fortschr. chem. Forsch. **5** (1966) 491.
[11] Klockow, D.: Talanta **14** (1967) 317.
[12] Klockow, D.: Talanta (im Druck).

25. GRUPPE
LÖSLICHKEITSBESTIMMUNGEN

Einführung [1]—[4]

Die Löslichkeit sehr schwer löslicher Verbindungen ist nach allgemein chemischen Methoden — infolge der oft chemisch nicht mehr erfaßbaren, geringen Stoffumsätze — nicht sehr genau zu bestimmen. Mit Hilfe von Radionukliden sind solche Untersuchungen meist in sehr einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit durchzuführen.

Diese Bestimmungen haben besonders für die analytische Chemie und die Technologie Bedeutung. Es ist daher kein Zufall, daß gerade die von Hevesy und Paneth 1912 eingeführte Indikatoranalyse zuerst bei Löslichkeitsuntersuchungen mit Bleisalzen — wobei das Pb mit ThB markiert war — angewandt wurde [1], [2], [3]. Treten in wäßriger Lösung Ionen zu neutralen Molekülen zusammen

$$B^+ + A^- \rightleftarrows BA\downarrow,$$

so stellt sich für jede Temperatur ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Kristall ein, das durch eine Gleichgewichtskonstante charakterisiert werden kann.

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{A^-}}{c_{BA}} = K_c.$$

c = Konzentration;
B^+ = Kation;
A^- = Anion.

Nach LEWIS gilt in konzentrierter Lösung oder bei starken Elektrolyten das Massenwirkungsgesetz nicht mehr, so daß man die wahre Ionenkonzentration (Aktivität a) durch Multiplikation mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_a (< 1) berechnen muß

$$c \cdot \gamma_a = a.$$

Man kann dann schreiben

$$\frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{a_{BA}} = K_a.$$

Die Aktivitätskoeffizienten γ steigen mit zunehmender Verdünnung an und haben bei der Konzentration 0 den Wert 1. Sie lassen sich nach DEBYE-HÜCKEL berechnen. Das Löslichkeitsprodukt L des Stoffes AB beträgt:

$$L = \gamma c_{B^+} \cdot \gamma c_{A^-} = a_{B^+} \cdot a_{A^-}.$$

Führt man die Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Ionenstärken μ ($\mu = \frac{1}{2} \sum m_i v_i$; m = Molaritäten, v = Ionenladungen) — z. B. durch Zugabe eines löslichen Salzes — aus, dann wird γ_m für die schwerlösliche Substanz kleiner, was eine erhöhte Löslichkeit zur Folge hat. Für verdünnte Lösungen gilt:

$$\lg \gamma_m = k v_1 v_2 \sqrt{\mu},$$

γ_m = mittlerer Aktivitätskoeffizient;
k = Größe, die für eine bestimmte Temperatur und ein gegebenes Lösungsmittel konstant ist. Sie hat für wäßrige Lösung bei 25 °C den Wert 0,508.

Man kann L für verschiedene μ berechnen und durch Extrapolation von L auf $\mu = 0$ (dann wird $\gamma = 1$) den wahren Wert für L ermitteln.

Inzwischen ist eine Vielzahl solcher Löslichkeitsbestimmungen mittels Leitisotopen durchgeführt worden [5], [6], [7]. Die Bestimmungen lassen sich im Prinzip auf zwei Wegen durchführen.

a) Von einer radioaktiv markierten, schwerlöslichen Verbindung mit bekannter spezifischer Aktivität wird eine gesättigte Lösung (konstante Temperatur) hergestellt und die Aktivität eines aliquoten Teiles ermittelt. Die Aktivitätsmessungen können entweder direkt im Flüssigkeitszählrohr, im Szintillationszähler oder nach Eindampfen des Aliquotes auf einem Präparateschälchen mit einem Glockenzählrohr erfolgen.

b) Man kann aber auch so vorgehen, daß die schwerlösliche Verbindung mit äquimolaren Mengen Fällungsmittel in der Lösung erst gebildet und abfiltriert wird. Unter diesen Bedingungen bleibt eine der Löslichkeit des betreffenden Stoffes entsprechende Menge gelöst. Führt man nun eine 2. Trägerfällung durch, so wird praktisch die gesamte Restaktivität ausgefällt. Durch Aktivitätsvergleich kann die Löslichkeit berechnet werden.

Auf diese Weise haben NEIMAN und Mitarbeiter [8] die Löslichkeit von Kupfer(I)-rhodanid und Magnesiumammoniumphosphat ermittelt.

25.1. Löslichkeitsbestimmung von Cäsiumperchlorat in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

25.1.1. Aufgabenstellung

Die Löslichkeit von $CsClO_4$ in Äthanol, perchlorsäurehaltigem Alkohol, Amylalkohol, Isopropanol und Essigester ist bei 25 °C zu ermitteln. Die Löslichkeit ist in Millimol/l und mg/100 ml anzugeben.

25.1.2. Grundlagen

Die quantitative Trennung der Alkalien auf nassem Wege stellt auch heute noch eine schwierige Operation dar. Es ist eine große Zahl von Trennmethoden bekannt. Alle beruhen mehr oder weniger auf der unterschiedlichen Löslichkeit bestimmter Alkalisalze in Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen. So kann beispielsweise Natrium von Cäsium dadurch getrennt werden, daß Natriumperchlorat mit Essigester oder perchlorsäurehaltigem Alkohol usw., in denen es im Gegensatz zum $CsClO_4$ leicht löslich ist, ausgewaschen wird. Zur Entwicklung und Überprüfung solcher Trennverfahren ist die Kenntnis der Löslichkeiten von ausschlaggebender Bedeutung [9], [10].

25.1.3. Zubehör

CsCl-Lösung (inaktiv)
trägerfreie ^{137}CsCl-Lösung ($\approx 2\ \mu$Ci/ml)
verdünnte Perchlorsäure
Äthanol (99%ig)
Äthanol (96%ig)
Amylalkohol
Isopropanol
Essigester
Zentrifuge mit 5·50-ml-Gläsern
Rührmotoren
Thermostat
Präparateschälchen (Al)
Pipetten 1 ml
Pipetten 5 ml
Bechergläser 100 ml
Filtriereinrichtung
komplette Meßanordnung

25.1.4. Arbeitsanleitung

Eine sehr genau bekannte Menge Cäsiumchlorid p. a. ($\approx$ 0,6 g) wird in etwa 10 ml Wasser gelöst und mit etwa 2 µCi einer radiochemisch reinen, trägerfreien Cäsium-137-Chloridlösung versetzt. Der gut durchmischten und volumenmäßig genau bekannten Lösung entnimmt man 1 ml und verdünnt mit Wasser auf 25 ml. Ein Milliliter dieser Mischung wird in ein Flüssigkeitszählrohr gebracht, mit 96%igem Alkohol auf die normale Füllhöhe aufgefüllt und die Zählrate der Lösung ermittelt. Aus der ursprünglichen Lösung fällt man mit einem geringen Überschuß einer 20%igen Perchlorsäure das schwerlösliche Cäsiumperchlorat aus, kühlt, filtriert und wäscht mit 50 ml Wasser (0—5 °C) und 100 ml Alkohol sehr sorgfältig nach. Zur Entfernung der von den $CsClO_4$-Kristallen eingeschlossenen Perchlorsäure löst man den Niederschlag in sehr wenig heißem Wasser, gibt noch etwas 96%igen Alkohol zu, kühlt auf 0 °C ab und filtriert. Das nochmals mit Alkohol gewaschene $CsClO_4$ kann nun bei 150 °C getrocknet werden. Je 100 mg des so hergestellten markierten $CsClO_4$ werden mit je 25 ml der genannten Lösungsmittel (Äthanol, Methanol, Isobutanol, Propanol und Essigester) mehrere Stunden lang bei konstanter Temperatur von 25 °C (Thermostat) intensiv gerührt. Wenn die Lösungen gesättigt sind, wird sehr sorgfältig zentrifugiert, 5 ml der überstehenden gesättigten Lösung bringt man in ein Flüssigkeitszählrohr, füllt mit Alkohol auf und bestimmt die Zählraten. Bei solchen Löslichkeitsbestimmungen müssen Filtrationen unter allen Umständen umgangen werden. Durch Adsorptionsvorgänge am Filterpapier können beträchtliche Fehler auftreten, die die Untersuchungen empfindlich stören [11]. So blieben beispielsweise bei Löslichkeitsbestimmungen des Radiumsulfats [12] 98% des gelösten Radiums am Filter adsorbiert [13]. Unter solchen Bedingungen wird natürlich jede Bestimmung der Löslichkeit illusorisch. Nach erneutem Rühren der Lösungen ist zu prüfen, ob Sättigung erreicht ist. Gegebenenfalls können die Löslichkeiten auch in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Anhand der Zählraten von Vergleichsprobe und den gesättigten Lösungen ist die Löslichkeit auszurechnen.

25.1.5. Beispiel

0,224 g CsCl p. a. und etwa 2 µCi Cäsium-137 in trägerfreier Form wurden in 12 ml destilliertem Wasser gelöst. 1 ml davon wurde in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Von dieser verdünnten Lösung wurde 1 ml in ein Flüssigkeitszählrohr gebracht und mit Alkohol (96%ig) aufgefüllt. (Über Füllhöhe eines Flüssigkeitszählrohres vgl. Aufgabe 22.4.)

Ermittelt wurde folgende Zählrate (Vergleichsprobe):

$$z = 12349 \ (10 \text{ min})^{-1}.$$

0,224 g Cäsiumchlorid entsprechen 0,30688 g $CsClO_4$. Davon wurde $^1/_{12}$ entnommen und auf 50 ml verdünnt. Gemessen wurden als Vergleichsprobe

$$\frac{0{,}30688 \text{ g}}{12 \cdot 50} = 0{,}0005114 \text{ g} = 0{,}5114 \text{ mg } CsClO_4.$$

$$0{,}5114 \text{ mg } CsClO_4 \rightarrow z = 12349 \ (10 \text{ min})^{-1}.$$

Das radioaktiv markierte $CsClO_4$ wurde nun nach der oben gegebenen Arbeitsanleitung hergestellt. Je 50 mg wurden über Nacht (24 Stunden) bei 25 °C mit 25 ml der einzelnen Lösungsmittel (Methanol $\varrho = 0{,}78706$, Äthanol $\varrho = 0{,}7855$, Essigester $\varrho = 0{,}8943$, n-Propanol $\varrho = 0{,}7990$, Isobutanol $\varrho = 0{,}7993$ und Aceton $\varrho = 0{,}7850$) gerührt. Zentrifugiert wurden die Lösungen 20 min bei 4000 U/min. Von 5 ml der gesättigten Lösungen konnten folgende Zählraten im Flüssigkeitszählrohr ermittelt werden:

Methanol:	$z = 113610\ (10\ \text{min})^{-1}$
Äthanol:	$z = 13212\ (10\ \text{min})^{-1}$
Essigester:	$z = 112\ (10\ \text{min})^{-1}$
n-Propanol:	$z = 7163\ (10\ \text{min})^{-1}$
Isobutanol:	$z = 8397\ (10\ \text{min})^{-1}$
Aceton:	$z = 178937\ (10\ \text{min})^{-1}$.

Die Menge des gelösten $CsClO_4$ (mg/100 ml) wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{z_{\text{Meßprobe}} \cdot \text{mg } CsClO_{4\,\text{Vergleichsprobe}} \cdot 20}{z_{\text{Vergleichsprobe}}} = \text{mg}_{CsClO_4}/100\ \text{ml}_{\text{Lösungsmittel}}.$$

Tabelle 36 gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 36: Löslichkeit des $CsClO_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C

Lösungsmittel	gem. $z(10\ \text{min})^{-1}$ in 5 ml ges. Lösung	Löslichkeit mg/100 ml	Löslichkeit Millimol/l	Literaturwerte nach WILLARD und SCHMIDT mg/100 ml
Methanol	113610	94,00	4,000	93
Äthanol	13212	11,04	0,467	11
Essigester	112	—	—	—
n-Propanol	7163	5,98	0,253	6
Isobutanol	8397	7,04	0,299	7
Aceton	178937	148,2	6,279	150

25.2. Bestimmung der Löslichkeit von Magnesiumammoniumphosphat

25.2.1. *Aufgabenstellung*

25.2.1.1. Man bestimme die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in Wasser bei Zimmertemperatur.

25.2.1.2. Es sollen Phosphatfällungen mit 2-, 4- und 20fachem Überschuß des Fällungsmittels durchgeführt und der zur quantitativen Ausfällung benötigte Fällungsmittelüberschuß ermittelt werden. (Die meisten Analysenvorschriften fordern einen 10fachen Überschuß!)

25.2.2. Grundlagen

Die Bestimmung der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats erfolgt in der Weise, daß ein radioaktiv indiziertes Phosphat mit äquimolaren Mengen Fällungsmittel ausgefällt wird. Dabei bleibt eine der Löslichkeit entsprechende Menge in Lösung. Durch eine zweite Trägerfällung gelingt es, den Rest praktisch quantitativ auszufällen und durch Aktivitätsvergleich der beiden Niederschläge die Löslichkeit des $MgNH_4PO_4$ zu ermitteln.

Zur Lösung einer bekannten Menge eines radioaktiven Phosphats B mit der Aktivität A werden a Millimole Träger B zugegeben. Mit den entsprechenden Mengen des Fällungsmittels C fällt man die schwerlösliche Verbindung D aus. Dabei wird die Lösung auf V_1 ml aufgefüllt. Der Niederschlag D wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und die Aktivität A_1 bestimmt. Ein Teil der Aktivität bleibt im Filtrat zurück. Zu diesem fügt man erneut a Millimole Träger B hinzu und fällt mit dem Reagens C den Niederschlag D aus. Dabei wird die Lösung auf V_2 ml aufgefüllt. Der 2. Niederschlag D wird abfiltriert, getrocknet und die Aktivität A_2 bestimmt.

Wenn die Löslichkeit der Substanz D X Millimol/ml beträgt, so bleiben nach der ersten Fällung XV_1 Millimol gelöst. Im Niederschlag befinden sich demzufolge $a - XV_1$ Millimol D. Die Aktivität A_1 des 1. Niederschlages stellt nur einen Teil der Gesamtaktivität A dar:

$$A_1 = A \frac{a - XV_1}{a}.$$

Nach der zweiten Fällung enthält die Lösung XV_2 und der Niederschlag $a + XV_1 - XV_2$ Millimol D. Die Aktivität des 2. Niederschlages kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$A_2 = \frac{AXV_1}{a} \cdot \frac{a + XV_1 - XV_2}{a + XV_1}.$$

Das Verhältnis der Aktivitäten des 1. zum 2. Niederschlag beträgt:

$$\beta = \frac{A_1}{A_2} = \frac{a^2 - X^2V_1^2}{XV_1[a + X(V_1 - V_2)]}.$$

Dann ist:

$$X = \frac{-aV_1\beta \pm \sqrt{a^2\beta^2V_1^2 + 4\,a^2V_1[V_1 + \beta(V_1 - V_2)]}}{2\,V_1[V_1 + \beta(V_1 - V_2)]}.$$

Erfolgt die Fällung immer aus gleichen Flüssigkeitsvolumen V, so vereinfacht sich die Formel wie folgt:

$$X = \frac{a(\sqrt{\beta^2 + 4} - \beta)}{2V}.$$

25.2.3. *Zubehör*

Radioaktive PO_4^{3-}-Lösung (trägerfrei, $\approx 8000\ min^{-1}$ je ml)
inaktive Phosphatlösung (0,1 molar)
Magnesiumchloridlösung (0,1 m)
NH_4Cl-Lösung (0,1 m)
verdünntes Ammoniak (1:5)
verdünntes Ammoniak (1:10)
Alkohol
Äther
Pipetten (1, 2 und 10 ml)
Phenolphthaleinlösung
Bechergläser (100 ml)
Bechergläser (50 ml)
Filtriereinrichtung
Filter (hart)
komplette Meßanordnung

25.2.4. *Arbeitsanleitung*

25.2.4.1. Fällungsvorgang I. Es sollen 4 Magnesiumammoniumphosphatfällungen aus gleichen Flüssigkeitsvolumen von 50 ml unter völlig gleichen Arbeitsbedingungen, aber unter Anwendung verschiedener Fällungsmittelmengen durchgeführt werden. Dabei sind folgende Substanzmengen bzw. Konzentrationen anzuwenden:

1. Fällung mit äquimolaren Mengen (zur Löslichkeitsbestimmung):
   Lösung 1:
   1,0 ml 0,1 m PO_4^{3-}-Lösung
   1,0 ml 0,1 m $MgCl_2$-Lösung
   2,0 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung.

2. Fällung mit zweifachem Fällungsmittelüberschuß:
   Lösung 2:
   1,0 ml 0,1 m PO_4^{3-}-Lösung
   2,0 ml 0,1 m $MgCl_2$-Lösung
   4,0 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung.

3. Fällung mit vierfachem Fällungsmittelüberschuß:
   Lösung 3:
   1,0 ml 0,1 m PO_4^{3-}-Lösung
   4,0 ml 0,1 m $MgCl_2$-Lösung
   8,0 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung.

4. Fällung mit zwanzigfachem Fällungsmittelüberschuß:
   Lösung 4:
   1,0 ml 0,1 m PO_4^{3-}-Lösung
   20,0 ml 0,1 m $MgCl_2$-Lösung
   25,0 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung.

In 4 graduierte und numerierte 100-ml-Bechergläser bringt man je 1 ml inaktive Phosphatlösung. Nun wird den Lösungen trägerfreie Phosphatlösung (^{32}P) zugegeben. Den Proben 1—3 werden noch 30 ml destilliertes Wasser zugefügt. In gleichlaufend numerierten 50-ml-Bechergläsern bereitet man das Fällungsmittel ($MgCl_2$- und NH_4Cl-Lösung) mit den oben angegebenen Mengen vor. Unter Rühren wird die Magnesiummixtur quantitativ zur Phosphatlösung zugegeben. Nach der Zugabe von 3 Tropfen Phenolphthalein füllt man alle Proben mit destilliertem Wasser bis nahe an die 50-ml-Marke auf. Nun wird bis zur Rotfärbung der Lösung tropfenweise verdünntes Ammoniak (1:5) zugegeben. Man läßt den Niederschlag sich absetzen und filtriert nach 1—2 Stunden. Der Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak (1:10), Alkohol und Äther gewaschen und bei 90 °C getrocknet. Die getrockneten Substanzen einschließlich Filter werden mit Prenaband auf V2A-Schieber geklebt und gemessen (Zählrate z_1). Man säuert die Filtrate mit HCl schwach an und dampft auf etwa 35 ml ein.

25.2.4.2. Fällungsvorgang II. Nun werden die Filtrate zur 2. Fällung vorbereitet. Dazu werden den einzelnen Lösungen folgende Substanzmengen zugesetzt:

Filtrat 1:
1,0 ml 0,1 m Phosphatlösung (inaktiv)
4,0 ml 0,1 m $MgCl_2$-Lösung
8,0 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 2:
1,0 ml 0,1 m Phosphatlösung (inaktiv)
3,0 ml 0,1 m $MgCl_2$-Lösung
6,0 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 3:
1,0 ml 0,1 m Phosphatlösung (inaktiv)
1,0 ml 0,1 m $MgCl_2$-Lösung
2,0 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung.

Filtrat 4:
1,0 ml 0,1 m Phosphatlösung (inaktiv).

Die Filtrate werden nun stark ammoniakalisch gemacht und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Man rührt, bis sich ein gut kristalliner Niederschlag gebildet hat. Nachdem man eine Stunde gewartet hat, wird filtriert, getrocknet und, wie schon beschrieben, die Zählrate z_2 bestimmt. Da alle Fällungen aus gleichem Volumen (50 ml) erfolgen, kann die Löslichkeit X (Millimol/ml) nach

$$X = \frac{a\sqrt{\beta^2 + 4} - \beta}{2V}$$

berechnet werden, wobei $\beta = \frac{z_1}{z_2} = \frac{A_1}{A_2}$ ist.

Die Löslichkeit des $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ ist in Millimol/ml und mg/100 ml anzugeben.

25.2.5. *Beispiel*

Es wurde im wesentlichen nach der unter 25.2.4. gegebenen Anleitung gearbeitet.

Für alle Fällungen gilt:

$a = 0{,}104$ Millimol PO_4^{3-}

$V = 50$ ml.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Tabelle 37: Löslichkeitsbestimmung von $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ bei 25 °C

Lösung Nr.	$MgCl_2$-Gehalt	Zählrate z_1 min^{-1}	Zählrate z_2 min^{-1}	β	X Millimol/l	X mg/100 ml H_2O
1	äquimolar	1880	260	7,23	0,281	6,88
2	2facher Überschuß	2189	48	45,60	0,052	1,28
3	4facher Überschuß	2148	16	126,35	0,0208	0,51
4	20facher Überschuß	2163	7	240,93	0,0104	0,26

Die Löslichkeit des $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ bei 25 °C beträgt

$6{,}88 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml.

Anmerkung: Die Löslichkeitsbestimmung kann auch in der Weise durchgeführt werden, daß der Niederschlag aus der 1. Fällung gelöst und im Flüssigkeitszählrohr gemessen wird. Man verzichtet auf eine 2. Fällung und mißt das Filtrat der 1. Fällung ebenfalls im Flüssigkeitszählrohr. Durch Anwendung einer vereinfachten Beziehung läßt sich die Löslichkeit berechnen.

Literatur

[1] HEVESY, G., and F. PANETH: Z. anorg. Chem. **82** (1913) 323.
[2] PANETH, F.: Radioelements as Indicator. New York McGraw-Hill 1928.
[3] ROSENBLUM, C.: Chem. Reviews **16** (1935) 991.
[4] BRODSKY, A.: Isotopenchemie. Berlin 1961, S. 502.
[5] RUKA, R., and J. E. WILLARD: J. physic. Colloid. Chem. **53** (1949) 351.
[6] CACCIAPUOTI, B. N., und F. FERLA: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe sci fis. mat. nat. **28** (1938) 385.
[7] COOLEY, R. Y., and H. O. BANKS: J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 4022.
[8] NEIMAN, M. B., N. B. MILLER und A. J. FEDOSSOJEWY: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **75** (1950) 719 (russ.).
[9] HECHT, F., und M. K. ZACHERL: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II. Wien 1935.
[10] KOCH, H.: Kernenergie **3** (1960) H. 4, S. 315.
[11] NIKITIN, B., und O. ERBACHER: Z. physik. Chem. *A* **158** (1932) 231.
[12] LIND, S. C., J. E. UNDERWOOD and C. F. WHITEMORE: J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 465.
[13] NIKITIN, B., und O. ERBACHER: Z. physik. Chem. *A* **158** (1932) 216.

VII. KAPITEL
RADIOELEMENTE ALS LEITISOTOPE (INDIKATOREN)

26. GRUPPE
ISOTOPENAUSTAUSCHREAKTIONEN

Einführung [1]—[4]

Unter einer Isotopenaustauschreaktion versteht man einen Vorgang, bei dem die Atome eines bestimmten Elementes zwischen zwei oder mehreren chemischen Verbindungen desselben Elementes austauschen. Solche Austauschvorgänge sind reversibel und erfolgen sehr häufig nicht auf direktem Wege, sondern als Folge chemischer Reaktionen. Normalerweise ist eine Unterscheidung zwischen Atomen (Molekülen) ein und desselben Elementes — wenn sie sich im gleichen chemischen Zustand befinden — nicht möglich. Mit Hilfe von Radionukliden (oder angereicherten stabilen Isotopen) lassen sich solche Unterscheidungen treffen und kinetische Vorgänge, wie Austauschreaktionen, die sich früher jeder Untersuchung entzogen, quantitativ verfolgen. Als Beispiel sei der von Hevesy schon 1920 mit ThB (^{212}Pb) untersuchte Bleiaustausch zwischen $Pb(NO_3)_2$ und $PbCl_2$ genannt. Dazu werden die beiden Salze, von denen eines mit ThB markiert wurde, unter festgesetzten Bedingungen (Temperatur, Konzentration usw.) in einer bestimmten Menge Lösungsmittel gelöst. Nach entsprechenden Zeitabständen werden Proben entnommen, die Salze getrennt, die Aktivitäten ermittelt und der Grad des Austausches berechnet. Durch Isotopenaustauschuntersuchungen kann man Aussagen über die Beweglichkeit der Atome in Abhängigkeit von der Struktur, die Reaktionsfähigkeit, die chemische Bindung, die Molekülstruktur, Polarität usw. machen. Zur Herstellung radioaktiv markierter Substanzen — besonders bei ^3H-Markierungen durch katalytischen Austausch mit T_2O (flüssig, flüssig) und nach Wilzbach (gasförmig, fest) — haben Austauschvorgänge praktische Anwendung gefunden.

Hier sollen zwei Hauptgruppen von Austauschvorgängen unterschieden werden:

a) homogener Austausch,

b) heterogener Austausch (flüssig, fest).

Die erste Ableitung des Exponentialgesetzes, das eine einfache Austauschreaktion beschreibt, wurde 1938 von McKay [5] durchgeführt. Ähnliche Beziehungen stellten Friedländer und Kennedy [2], Duffield [6] und andere [7], [8], [9] auf.

Ein homogener Isotopenaustausch kann nach der allgemeinen Gleichung

$$AC + B^*C \rightleftharpoons A^*C + BC$$

erfolgen. Dabei ist *C ein radioaktives Isotop von C. Bezeichnet man die Konzentrationen (Mol/l) (AC) + (A*C) = a; (BC) + (B*C) = b; (A*C) = x und

(B*C) $= y$, so kann nach der folgenden Beziehung die Austauschkonstante R berechnet werden (Ableitung [1], [2]):

$$Rt = -\frac{ab}{a+b}\ln\left(1-\frac{x}{x_\infty}\right); \qquad (26.1)$$

R = Menge der zwischen A und B ausgetauschten Atome C (mol/l s);
t = Zeit des Austausches;
a = Konzentration von C (aktive plus inaktive) in der A-Form (mol/l);
b = Konzentration von C (aktive plus inaktive) in der B-Form (mol/l);
x = Konzentration der radioaktiven *C in der A-Form zur Zeit t;
x_∞ = Konzentration der radioaktiven *C in der A-Form nach sehr langer Zeit.

Die Austauschreaktion ist dann vollständig, wenn die Aktivitäten zwischen A*C und B*C gleichmäßig verteilt sind. Die Zeit, in der die Hälfte des Austausches vor sich geht, nennt man die Halbwertszeit des Isotopenaustausches ($t_{1/2}$). Sind die Konzentrationen a und b bekannt und werden x und x_∞ experimentell bestimmt, so läßt sich R ausrechnen. Besonders einfach gestaltet sich die Berechnung, wenn man $(1 - (x/x_\infty))$ auf halblogarithmischem Papier gegen t aufträgt. Aus der erhaltenen Geraden läßt sich die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) der Austauschreaktion graphisch ermitteln. Dann ist $x/x_\infty = 0{,}5$, und man kann die vereinfachte Beziehung

$$R = \frac{ab}{a+b}\cdot\frac{0{,}693}{t_{1/2}} \qquad (26.2)$$

anwenden.

Die Kinetik solcher Austauschreaktionen ist an den verschiedensten Systemen untersucht und die Reaktionsmechanismen sind diskutiert worden. Für homogene Austauschreaktionen wollen wir die drei bekanntesten Mechanismen betrachten.

a) Nach dem monomolekularen Dissoziationsmechanismus S_N1 für die Isotopenaustauschreaktion

$$^*X^- + RX \rightarrow R^*X + X^-$$

erfolgt zunächst ein langsamer Dissoziationsschritt

$$RX \rightarrow R^+ + X^-,$$

dem sich eine schnelle Rekombination

$$R^+ + {}^*X^- \rightarrow R^*X$$

anschließt.

b) Beim bimolekularen Assoziationsmechanismus S_N2 (Atomaustausch) bildet sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Zwischenkomplex, aus dem sich das Endprodukt bildet:

$$RX + {}^*X^- \rightarrow [X \cdots R \cdots {}^*X]^- \rightarrow R^*X + X^-.$$

Beide Mechanismen unterscheiden sich insofern, als beim S_N1-Mechanismus das Radionuklid nur am zweiten, schnellen (nicht am geschwindigkeitsbestimmenden)

Schritt teilnimmt, während bei der S_N2-Reaktion beide Komponenten (Isotope) am ersten, langsamen Schritt beteiligt sind.

c) Beim Isotopenaustausch im Redoxsystem (Elektronenaustausch) handelt es sich formal um einen Elektronen-, nicht um einen Isotopenaustausch. So kann man sich den Chrom-Elektronenaustausch

$$Cr^{2+} + {}^*Cr^{3+} \rightleftarrows Cr^{3+} + {}^*Cr^{2+}$$

in zwei Teilschritten vorstellen:

$$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e \ ,$$
$${}^*Cr^{3+} + e \rightarrow {}^*Cr^{2+},$$

die aber nicht voneinander getrennt ablaufen. Das Elektron geht wahrscheinlich nicht in freier Form, sondern mit Ionen über. Nach LIBBY und HAISSINSKY [10], [11] findet dann ein rascher Elektronenübergang statt, wenn sich die Solvathüllen der Ionen sehr ähneln. Gemäß neueren Vorstellungen dienen Ionen, Radikale oder Atome als Elektronenüberträger.

$${}^*Cr^{3+} + X^- + Cr^{2+} \rightarrow [{}^*Cr^{3+} .. X^- .. Cr^{2+}] \rightarrow {}^*Cr^{2+} + X^- + Cr^{3+}.$$

Mit diesem Überträgermechanismus lassen sich die oft sehr unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten in Gegenwart verschiedener Anionen erklären. So erfolgt der Tl^+-Tl^{3+}-Austausch in den Nitraten zwanzigmal schneller als in Perchloraten [12], [13], [14].

26.1. Homogene Isotopenaustauschreaktionen

26.1.1. Aufgabenstellung

26.1.1.1. Es soll der Jodaustausch zwischen C_2H_5J und NaJ in absolutem Alkohol zeitlich verfolgt werden. Man berechne die Geschwindigkeitskonstante k und prüfe, wieweit k temperatur- und konzentrationsabhängig ist.

26.1.1.2. Untersuchung einer Elektronenaustauschreaktion am Beispiel des Tl^+-Tl^{3+}-Austausches in schwefelsaurer Lösung.

26.1.1.3. Man untersuche, ob zwischen Co^{2+}-Ionen und komplex gebundenem Kobalt $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ein Austausch erfolgt.

26.1.2. Grundlagen

Die Austauschgeschwindigkeiten der Halogene in organischen Verbindungen weisen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, dem Medium, in dem die Reaktion abläuft, der Konzentration und der Struktur große Unterschiede auf. Erfolgt der Isotopenaustausch zwischen Alkylhalogeniden und Halogenionen als

nukleophile Substitution nach einer S_N2-Reaktion, so kann folgender Mechanismus angenommen werden:

$$*X^- + R_1R_2R_3C-X \rightarrow \left[*X \cdots C(R_1)(R_2)(R_3) \cdots X \right]^- \rightarrow *X-C(R_1)(R_2)(R_3) + X^-$$

An einem asymmetrischen Kohlenstoffatom erfolgt eine Waldensche Umkehrung oder eine Razemisierung (sofern beide Komponenten gebildet werden).

Für eine bimolekulare Austauschreaktion gilt

$$R = k_{(a,b)} = \frac{ab}{a+b} \cdot \frac{0{,}693}{t_{1/2}},$$

$$k = \frac{0{,}693}{(a+b)t_{1/2}} \tag{26.3}$$

bzw.

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k(a+b)}. \tag{26.4}$$

k ist die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion mit der Dimension l/mol s und konzentrationsunabhängig. Wird der Isotopenaustausch bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt und k graphisch oder rechnerisch ermittelt, so läßt sich prüfen, ob die Reaktion bimolekular verläuft.

26.1.3. Zubehör

26.1.3.1. Jodaustausch zwischen C_2H_5J und NaJ

20 g NaJ (fest)
aktive NaJ-Lösung
absoluter Alkohol
Äthyljodid (frisch destilliert)
96%iger Alkohol
Scheidetrichter (150 ml)
Erlenmeyerkolben
Bechergläser (50 ml)
Schliffkolben NS 14,5 (50 ml)
Rückflußkühler NS 14,5
Pipetten (10 ml)
Pipette (25 ml)
Thermostat
komplette Meßanordnung

26.1.3.2. Thallium-I-Thallium-III-Austausch

0,01 m Tl_2SO_4-Lösung
0,01 m Thallium(III)sulfatlösung (mit ^{204}Tl markiert)

2 n H_2SO_4
Brom
2 n Natronlauge
Chromatfällungsreagens
250-ml-Kolben mit Rührer
Pipette (5 ml)
Bechergläser (50 ml, 200 ml)
Thermostat
Filtriereinrichtung
komplette Meßanordnung

26.1.3.3. Austauschversuch mit Kobalt-60

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung (inaktiv)
$CoCl_2$-Lösung (radioaktiv markiert)
$Tl(NO_3)_3$-Lösung
verdünnte HCl
Bechergläser (15 ml)
komplette Filtriereinrichtung
Pipetten (1 ml)
Filter
V2A-Schieber
Al-Meßschälchen
komplette Meßanordnung

26.1.4. Arbeitsanleitung

26.1.4.1. Jodaustausch zwischen C_2H_5J und NaJ. Zu einer konzentrierten Lösung von 12 g Natriumjodid wird trägerfreies $Na^{131}J$ (etwa $2 \cdot 10^5$ Imp/min) gegeben. Man mischt gut durch und stellt durch Eindampfen dieser Lösung markiertes NaJ in wasserfreier Form her. 60 g frisch destilliertes Äthyljodid werden zusammen mit 8 g des Natriumjodids in absolutem Alkohol gelöst und auf ein Volumen von 200 ml gebracht; 25 ml dieser Lösung gibt man in einen Jenaer Glaskolben und kocht 30 min am Rückfluß. Unter diesen Bedingungen wird restloser Austausch der Jodatome erreicht. (Aus dieser Austauschreaktion wird x_∞ ermittelt!) Den Rest der Lösung teilt man in zwei gleich große Flüssigkeitsmengen. Einen Teil läßt man bei Zimmertemperatur (20 °C) stehen, während der andere in einem Thermostaten auf 30 °C erwärmt wird. In Abständen von je 10 min werden beiden Lösungen je 10 ml entnommen. Jede dieser Proben (10 ml) soll dann in einem Scheidetrichter mit 100 ml destilliertem Wasser gut durchgeschüttelt und das Äthyljodid (untere Schicht) abgetrennt werden. Man pipettiert 1 ml des abgetrennten C_2H_5J ab, löst in $96^0/_0$igem Alkohol und bringt diese Lösung in einem Flüssigkeitszählrohr zur Messung. Die Austauschreaktionen sollen auf diese Weise 2 Stunden lang (8 Proben je Lösung) verfolgt werden.

Der am Rückfluß behandelten Probe (25 ml) werden nach dem Erkalten ebenfalls 10 ml entnommen. Sie werden wie oben bearbeitet und gemessen (Zählrate für x_∞).

Nachdem die Zählraten der einzelnen Proben ermittelt sind, berechnet man $1 - x/x_\infty$) und trägt die Werte auf halblogarithmischem Papier gegen die Zeit t (Minuten) auf. Die Konzentrationen x und x_∞ können durch die Zählraten ersetzt werden.

Aus den erhaltenen Geraden ermittelt man $t_{1/2}$ graphisch und berechnet die Werte für k nach (26.3).

In welcher Weise ist k temperaturabhängig?

Bei einer bimolekularen Reaktion ist k konzentrationsunabhängig. Man führe eine weitere Versuchsreihe mit anderen NaJ- und C_2H_5J-Konzentrationen durch und zeige den bimolekularen Ablauf der Reaktion.

$$C_2H_5J + NaJ^* \rightleftarrows C_2H_5J^* + NaJ.$$

Dazu werden die Versuche mit z. B. 8 g NaJ und 80 g C_2H_5J wie oben durchgeführt.

Nachdem $t_{1/2}$ graphisch ermittelt ist, sollten sich dieselben k-Werte wie oben berechnen lassen! (Infolge des nicht ganz idealen Verhaltens der Lösungen kann k etwas schwanken!)

26.1.4.2. Thallium-I-Thallium-III-Austausch [15], [16]. Bereitung der Lösungen: Durch Auflösen einer genau abgewogenen Tl_2SO_4-Menge (p. a.) in 2 n H_2SO_4 wird eine 0,01 n Tl^+-Normallösung hergestellt. Die Thallium-III-sulfatlösung wird durch Oxydation von Thallium-I-sulfat in schwefelsaurer Lösung mit Brom bereitet. (Die Oxydation kann auch in 0,1 n Natronlauge mit rotem Blutlaugensalz oder H_2O_2 erfolgen.) Zur sauren Tl_2SO_4-Lösung gibt man zunächst die ^{204}Tl-Aktivität und danach tropfenweise Br_2 bis zur bleibenden Gelbfärbung. Das überschüssige Brom wird verkocht und mit 2 n Natronlauge das Oxid ausgefällt. Dieses wird mit Aqua dest. gut gewaschen (aufkochen) und bei 200 °C getrocknet. Ein eingewogener Teil wird in 2 n H_2SO_4 gelöst und die entsprechende Normallösung hergestellt.

Austauschversuch: In einen 250-ml-Kolben, der sich in einem Temperaturbad von 20 °C befindet und mit einem Rührwerk versehen ist, gibt man 50 ml 0,01 n Thallium(I)sulfatlösung und läßt etwa 15 min bis zur Temperaturkonstanz rühren. Dann werden 50 ml 0,01 n ^{204}Tl-haltige Thallium(III)sulfatlösung zugegeben und sofort 5 ml zur Analyse entnommen. In Abständen von etwa 5 min werden 5-ml-Proben entnommen und analysiert. Die Trennung des Tl^+ und Tl^{3+} erfolgt durch Fällung des Tl^+ als Chromat. Dazu stellt man eine Lösung her, die 1 n an NaOH, 0,5 n an Chromat, 1 n an KCN und 7 n an NH_4OH ist. Von diesem Fällungsreagens gibt man äquimolare Mengen (3 Tropfen) zu den einzelnen Proben, kühlt und rührt etwa 10—15 min. Dann wird filtriert, mit wenig kaltem H_2O gewaschen und der Niederschlag gemessen (zur Aktivitätsmessung siehe auch Aufgabe 23.1.).

26.1.4.3. Austausch zwischen Co^{2+}-Ionen und komplex gebundenem Kobalt [17]. 1 ml 0,1 n Kobalthexamintrichloridlösung und 1 ml einer radioaktiv markierten 0,1 n $CoCl_2$-Lösung läßt man in einem Becherglas mehrere Stunden bei etwa 50 °C stehen. Durch tropfenweise Zugabe einer $Tl(NO_3)_3$-Lösung wird das

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ als $[Co(NH_3)_6]TlCl_6$ ausgefällt. Man filtriert, wäscht mit verdünnter HCl und bringt den Niederschlag zur Messung. Zum Vergleich wird 1 ml der $CoCl_2$-Lösung in einem Al-Meßschälchen eingedampft und die Zählrate bestimmt. Wieviel Prozent des Kobalts-60 haben in dieser Zeit ausgetauscht?

26.1.5. Beispiel

26.1.5.1. Jodaustausch zwischen Äthyljodid und NaJ. Für die Versuche wurden etwa 40 g NaJ mit der spezifischen Aktivität 1 µCi/g verwendet. Das Volumen der Austauschlösungen betrug immer 250 ml.

26.1.5.1.1. Jodaustausch bei 20 °C

Versuch I: 8 g NaJ/250 ml $= a =$ 0,213 mol/l
60 g C_2H_5J/250 ml $= b =$ 1,538 mol/l

Versuch II: 10 g NaJ/250 ml $= a =$ 0,266 mol/l
100 g C_2H_5J/250 ml $= b =$ 2,58 mol/l

Die Ergebnisse zeigt Abb. 205 (Kurve I und II).

Abb. 205 Darstellung von $(1 - x/x_\infty)$ gegen die Zeit für den Jodaustausch zwischen C_2H_5J und NaJ in absolutem Alkohol

I	Halbwertszeit des Austausches bei 20 °C	$t_{1/2} = 43$ min
II	Halbwertszeit des Austausches bei 20 °C	$t_{1/2} = 26{,}5$ min
III	Halbwertszeit des Austausches bei 40 °C	$t_{1/2} = 12{,}5$ min
IV	Halbwertszeit des Austausches bei 40 °C	$t_{1/2} = 8{,}0$ min

$$k_{\mathrm{I}} = \frac{0{,}693}{(1{,}538 + 0{,}213)\cdot 43} = 9{,}2\cdot 10^{-3}\ \mathrm{l/mol\ min} = 1{,}53\cdot 10^{-4}\ \mathrm{l/mol\ s},$$

$$k_{\mathrm{II}} = \frac{0{,}693}{(0{,}266 + 2{,}58)\cdot 26{,}5} = 9{,}18\cdot 10^{-3}\ \mathrm{l/mol\ min} = 1{,}53\cdot 10^{-4}\ \mathrm{l/mol\ s}.$$

26.1.5.1.2. Jodaustausch bei 40 °C

Versuch III: gleiche Konzentrationen wie bei Versuch I

Versuch IV: 8,62 g NaJ/250 ml = a = 0,23 mol/l
98 g C_2H_5J/250 ml = b = 2,56 mol/l

Kurve III und IV der Abb. 205 zeigen die Ergebnisse. Daraus wurde berechnet:

$$k_{III} = \frac{0{,}693}{(1{,}538 + 0{,}213) \cdot 12{,}5 \cdot 60} = 5{,}27 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{l/mol\ s},$$

$$k_{IV} = \frac{0{,}693}{(0{,}233 + 2{,}56)\ 8 \cdot 60} = 5{,}16 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{l/mol\ s}.$$

k ist innerhalb der Fehlergrenzen konzentrationsunabhängig, d. h., der Jodisotopenaustausch zwischen NaJ und C_2H_5J verläuft nach einem bimolekularen Mechanismus.

26.1.5.2. Tl^+-Tl^{3+}-Austausch in 2 n H_2SO_4

a = 0,01 mol/l
b = 0,01 mol/l
t = 25°.

Aus Abb. 206 erhält man für die Halbwertszeit des Austausches 46,0 min.

Abb. 206 Thallium(I)-Thallium(III)-Austausch in 2 n H_2SO_4 bei 20 °C

$$R = \frac{(0{,}01)^2 \cdot 0{,}693}{(0{,}01 + 0{,}01) \cdot 46} = 0{,}753 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol/l\ min} = 0{,}125 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol/l\ s}.$$

26.1.5.3. Austauschversuch mit Kobalt-60. Nach der in der Arbeitsanleitung gegebenen Vorschrift wurden die in Tabelle 38 zusammengestellten Ergebnisse erhalten. Die Messungen erfolgten mit einem Glockenzählrohr. Unter diesen Bedingungen findet kein Austausch statt.

Tabelle 38: Co-Austausch zwischen $CoCl_2$ und $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Probe	Temperatur °C	Zeit t h	Gesamte Aktivität z min^{-1}	$[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$-Aktivität z min^{-1}	ausgetauscht %
1	25	1	8467	20	—
2	99	0,75	8467	28	—
3	99	1	8467	29	—
4	99	2	8467	30	—
5	99	3	8467	41	—

26.2. Heterogene Isotopenaustauschreaktionen

26.2.1. *Aufgabenstellung*

26.2.1.1. Untersuche den Jodaustausch zwischen frisch gefälltem Silberjodid und Jodionen einer Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

26.2.1.2. Es ist der Jodisotopenaustausch zwischen kristallinem Kupferjodid und ^{131}J-Ionen in wäßriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen (Raum- und Siedetemperatur) zeitlich zu verfolgen.

26.2.2. *Grundlagen*

Neben den Austauschvorgängen in homogenen Systemen können auch solche Reaktionen zwischen mehreren Phasen flüssig-flüssig, flüssig-fest und fest-fest erfolgen [18], [19], [20], [21]. Für diese Austauschreaktionen ist das Exponentialgesetz nicht ohne weiteres anwendbar. Die Austauschvorgänge hängen sehr stark von der Intensität der Durchmischung der Phasen, der Kristallgröße, den Rekristallisationsvorgängen, den Diffusionsgeschwindigkeiten usw. ab. Nur wenn die Isotopenverteilung sehr gleichmäßig ist und wenn die Austauschreaktionen vergleichsweise wesentlich langsamer als Diffusion, Rekristallisation usw. verlaufen, besitzt das Exponentialgesetz noch Gültigkeit. Wird die Austauschgeschwindigkeit bei einer monomolekularen Isotopenaustauschreaktion durch die Diffusion bestimmt, so kann man — wenn die feste Phase sehr viel kleiner als die flüssige ist — nach ZIMENS [18] die Gleichung (26.1), der ein konstanter Summand C zugefügt wird, zur Berechnung verwenden. In der graphischen Darstellung $\ln (1 - x/x_\infty)$ gegen die Zeit geht die Gerade dann nicht durch den Schnittpunkt der Koordinatenachsen, sondern schneidet die Ordinate im Abstand C vom Ursprung.

Bei diffusionsunabhängigem Austausch ist die Geschwindigkeit der Reaktion umgekehrt proportional der Schichtdicke des festen Körpers. Der durch die Diffusion bedingte heterogene Isotopenaustausch ist dem Diffusionskoeffizienten proportional und dem Quadrat der Schichtdicke umgekehrt proportional. Dieser Unterschied kann als Kriterium zur Bestimmung der Faktoren, die den Reaktionsablauf maßgeblich beeinflussen, dienen. Auch Flüssig-flüssig-Austauschreaktionen gehorchen, wenn für sehr gute Durchmischung gesorgt wird, näherungsweise dem McKayschen Gesetz. Obwohl beim heterogenen Austausch experimentell infolge der einfachen Trennung der Phasen allgemein keine großen Schwierigkeiten auftreten, sind die gesetzmäßigen Zusammenhänge, eben wegen der vielen Faktoren, die auf den Austausch Einfluß nehmen, oft kompliziert. Einen sehr starken Einfluß übt das Alter eines austauschenden Stoffes auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Frisch gefälltes AgBr tauscht in wenigen Stunden mit KBr restlos aus, während geschmolzenes AgBr innerhalb von zwei Tagen keinerlei Austausch zeigt.

In den folgenden Untersuchungen soll der Austausch in Prozenten ermittelt werden:

$$\text{Austausch } (\%) = \frac{\text{Aktivität in Festsubstanz}}{\text{Gesamtaktivität}} \cdot 100\ (\%).$$

26.2.3. Zubehör

26.2.3.1. Jodaustausch AgJ/NaJ

$AgNO_3$-Lösung
NaJ-Lösung (inaktiv)
NaJ-Lösung (^{131}J-haltig)
verdünnte Salpetersäure
Bechergläser (50 ml)
Bechergläser (100 ml)
komplette Filtriereinrichtung
Magnetrührer
Heizplatte
Al-Meßschälchen
komplette Meßanordnung

26.2.3.2. Jodaustausch CuJ/NaJ

$AgNO_3$-Lösung
CuJ (inaktiv)
verdünnte Salpetersäure
NaJ-Lösung (^{131}J-haltig)
Bechergläser (25 ml)
komplette Filtriereinrichtung
Bechergläser (200 ml)
Magnetrührer
komplette Meßanordnung

26.2.4. Arbeitsanleitung

26.2.4.1. Jodaustausch zwischen festem AgJ und Jodionen einer Lösung. 1 g NaJ (bzw. KJ) wird in 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Man säuert mit verdünnter HNO_3 an und fällt das Jodid durch tropfenweise Zugabe von verdünnter $AgNO_3$-Lösung als AgJ aus. (Ein Ag-Ionenüberschuß ist möglichst zu vermeiden.) Der Niederschlag wird abfiltriert, mit verdünnter HNO_3 und destilliertem Wasser gewaschen. Je $^1/_3$ des AgJ sowie 9 ml Wasser und 1 ml aktive NaJ-Lösung bringt man in 100-ml-Bechergläser. Es wird gut gerührt, so daß das Silberjodid in feinverteilter Form vorliegt. Während eines der 3 Bechergläser etwa 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehenbleibt, werden die beiden anderen Lösungen zum Sieden erhitzt. Nach 15 bzw. 30 min Siedezeit trennt man durch Filtrieren die AgJ-Anteile ab. Es wird mit HNO_3-haltigem Wasser gewaschen. Die Niederschläge werden unter einem Glockenzählrohr gemessen. Die Filtrate säuert man mit verdünnter Salpetersäure an und fällt das J^- mit $AgNO_3$-Lösung aus. Die Niederschläge werden wie oben filtriert, gewaschen und zur Messung gebracht.

Man gebe den Jodaustausch in Prozent an, bezogen auf eine bestimmte Zeit und Temperatur.

26.2.4.2. Jodaustausch zwischen CuJ und J^--Ionen. In 2 Bechergläser werden je 0,1 g CuJ, 1 ml einer radioaktiv markierten NaJ-Lösung und 9 ml Wasser gegeben. Ein Becherglas läßt man bei Zimmertemperatur stehen, während das andere auf Siedetemperatur (100 °C) zu bringen ist. Nach 30 min Austauschzeit wird filtriert, gewaschen, getrocknet und die Zählrate ermittelt. Aus den Filtraten fällt man das Jod als AgJ aus, filtriert, trocknet und bestimmt die Zählraten wie oben.

Die Austauschgeschwindigkeit ist für Raum- und Siedetemperatur anzugeben.

26.2.5. Beispiel

26.2.5.1. NaJ-AgJ-Austausch. Wir haben 0,2 g frisch gefälltes AgJ mit 100 mg markiertem NaJ in 10 ml Wasser bei verschiedenen Temperaturen gerührt und den Aktivitätsverlauf in der Lösung verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abb. 207 dargestellt.

Abb. 207 Jod-131-Austausch zwischen NaJ und AgJ (%) in Abhängigkeit von der Austauschzeit und Temperatur

I Aktivitätsabnahme des NaJ bei 25 °C, II Aktivitätsanstieg des AgJ bei 25 °C, III Aktivitätsabnahme des NaJ bei 99 °C, IV Aktivitätsanstieg des AgJ bei 99 °C

Man muß bei solchen Versuchen darauf achten, daß der Niederschlag frisch gefällt und sehr fein kristallin ist. Gealterte Niederschläge tauschen viel langsamer bzw. überhaupt nicht aus.

26.2.5.2. Natriumjodid-Kupferjodid-Austausch. 0,1 g CuJ und 50 mg $Na^{131}J$ wurden in 50 ml H_2O geschüttelt. Die Meßergebnisse sind in Abb. 208 zusammengestellt.

Abb. 208 Jodaustausch zwischen CuJ und NaJ (%) in Abhängigkeit von der Austauschzeit und der Temperatur

I Aktivitätsabnahme des NaJ bei 25 °C, II Aktivitätsanstieg im CuJ bei 25 °C, III Aktivitätsabnahme des NaJ bei 100 °C, IV Aktivitätsanstieg im CuJ bei 100 °C

Literatur

[1] Brodsky, A. E.: Isotopenchemie. Berlin 1961. (Übers. a. d. Russ.).
[2] Friedländer, G., and J. Kennedy: Introduction to Radiochemistry. 4. Aufl. New York 1960.
[3] Wahl, A. C., and N. A. Bonner: Radioactivity Applied to Chemistry. New York 1951.
[4] Roginski, S.: Theoretische Grundlagen der Isotopenmethode zur Untersuchung chemischer Reaktionen, Berlin 1962, S. 133ff. (Übers. a. d. Russ.).
[5] McKay, H.: Nature [London] **142** (1938) 997.
[6] Duffield, R., and M. Calvin: J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 557.
[7] Betts, R.: Canad. J. Res. **26** B (1948) 702.
[8] Roginski, S.: Acta physicochim. URSS. **14** (1941) 1.
[9] Wilson, J., and R. Dickinson: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1358.
[10] Haissinsky, M.: J. Chim. physique **45** (1948) 224; 48 (1951) 1.
[11] Libby, W. F.: J. physic. Chem. **56** (1952) 863.
[12] Prestwood, R., and A. Wahl: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 888.
[13] Harbottle, G., and R. Dodson: J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 3137.

[14] HARBOTTLE, G., and R. DODSON: Brookhaven Conference Report - Isotopic Exchange Reactions and chemical Kinetics. Brookhaven 1948, S. 266.
[15] ROSSOTTI, F. J. C., and J. JUNG: Nucleus **1** (1955) 159.
[16] BRUBAKER, C. H., and J. P. MICKEL: J. inorg. nuclear Chem. **4** (1957) 55.
[17] STEWART, R., and D. J. HARMANN: J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 1135.
[18] ZIMENS, K.: Ark. kem., Mineralog. Geol., Ser. *A* **23**, Nr. 16 (1946).
[19] LANGER, A.: J. chem. Physics **11** (1943) 11.
[20] POLESSITSKY, A., und A. MURIN: C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **45** (1948) 150.
[21] POLESSITSKY, A.: C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **24** (1939) Nr. 7, 668.

27. GRUPPE
ADSORPTION VON RADIOELEMENTEN AN GLASOBERFLÄCHEN

Einführung

Während bei den allgemeinen quantitativ-chemischen Arbeiten Adsorptionserscheinungen an Arbeitsgeräten kaum eine Rolle spielen, können bei radiochemischen Untersuchungen erhebliche Fehler durch unerwünschte Adsorption der Radioelemente auftreten. Große Aktivitätsverluste sind besonders dann möglich, wenn die Radionuklide in trägerfreier Form oder als Radiokolloide vorliegen. Im allgemeinen lassen sich die meisten Untersuchungen mit Leitisotopen bequem mit Aktivitäten von der Größenordnung $\leqq 1$ μCi durchführen. Ein Mikrocurie stellt aber in trägerfreier Form nur die winzige Stoffmenge von $3{,}4 \cdot 10^{-9}$ mg Phosphor-32 oder $8 \cdot 10^{-9}$ mg Jod-131 dar. Solche Spuren verhalten sich in verschiedener Hinsicht ganz anders als Makromengen desselben Elementes. Für den Radiochemiker ist daher die Kenntnis der Adsorption von Radioelementen an Gefäßwänden usw. von großer Wichtigkeit.

Das Schrifttum über Adsorptionsvorgänge an den verschiedensten Materialoberflächen ist bisher noch sehr lückenhaft. Immerhin hat man unter Zuhilfenahme von Radionukliden besonders die Vorgänge an Glas untersucht. So ist festgestellt worden, daß beispielsweise die Radionatriumadsorption an Glasoberflächen mit dem *p*H-Wert und der Temperatur zunimmt und daß sich nach 6 Stunden ein Gleichgewicht einstellt [1]. Man nimmt an, daß die Adsorption der positiv geladenen Ionen an Glas durch Austauschreaktionen der hydratisierten Kieselsäure an der Oberfläche ($>$SiOH- bzw. $>$SiONa-Gruppen) mit den entsprechenden Kationen der Lösung erfolgt. Auch bei Anionen treten Adsorptionserscheinungen — wenn auch in den meisten Fällen weniger spürbar — auf. Über den Mechanismus bestehen bisher noch keine allgemeingültigen Vorstellungen. Es gibt jedoch Untersuchungen mit radioaktiven Phosphaten [2], [3], [4], Karbonaten, Bromiden [2] und Perrhenaten [5], durch die gewisse Zusammenhänge aufgedeckt wurden.

27.1. Hydrophobierung von Glasoberflächen

27.1.1. Aufgabenstellung

Es sind 2 Pipetten nach gegebener Vorschrift mit Silikonöl zu hydrophobieren und die Wirksamkeit des Silikonfilms in bezug auf die Adsorption von Radioelementen im Vergleich mit nicht vorbehandelten Geräten zu beurteilen.

27.1.2. Grundlagen

Bei Arbeiten mit trägerarmen Radionukliden läßt sich die Adsorption an Gefäßwänden ausschalten oder wenigstens stark herabdrücken, indem man die Gefäße mit Kunstharzen, Silikonen, Paraffinen oder Wachsen auskleidet.

Die Desorption von bereits am Glas adsorbierten Ionen erfolgt nur sehr langsam. Deshalb ist es möglich, durch Vorbehandlung der Geräte (mehrere Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung) mit einer Lösung des inaktiven Isotops die Aktivitätsverluste durch Adsorption in erträglichen Grenzen zu halten. Schließlich können die Adsorptionserscheinungen durch geeignete Elektrolytzusätze [6] zur aktiven Lösung herabgesetzt werden. Die verdrängende Kraft hängt stark von der Art des Zusatzes ab. So läßt sich die Radiobleiadsorption an Glas durch eine 1 m Kaliumchloridlösung auf 1% des Normalwertes herabsetzen. Den gleichen Effekt erzielt man aber bereits mit einer 0,01 m Kupferchloridlösung [7].

Wieweit in der Praxis mit vorbehandelten Geräten gearbeitet werden muß, hängt weitgehend von den Forderungen und der Art der durchzuführenden Arbeiten ab. Jedenfalls kann die Methode der Vorbehandlung, wenn sie sinnvoll sein soll, nur im Zusammenhang mit dem jeweiligen Arbeitsproblem bestimmt werden. (Wachs- und Paraffinüberzüge schmelzen bei hohen Temperaturen; bestimmte organische Lösungsmittel können Silikonfilme zerstören usw.)

Bei der Verwendung von trägerarmen, stark verdünnten Lösungen (unterhalb von 10^{-3} mg/ml) sollte unter allen Umständen mit vorbehandelten Glasgeräten gearbeitet werden.

27.1.3. Zubehör

4 Pipetten (2 ml)
Silikonemulsion OEE 6008
^{60}Co-haltige $CoCl_2$-Lösung
Becherglas
Peläusball
Al-Meßschälchen
Meßzylinder (100 ml)
V2A-Schale
Trockenschrank (350 °C)
Ultrarotlampe
komplette Meßanordnung

27.1.4. Arbeitsanleitung

Werden Glasgeräte mit einer Silikonemulsion behandelt, so erhalten sie glatte und wasserabstoßende Oberflächen. Durch diese Vorbehandlung läßt sich die Adsorption von radioaktivem Spurenmaterial wesentlich herabsetzen.

Vier 2-ml-Pipetten werden zunächst von allen Verunreinigungen durch Eintauchen in Chromschwefelsäure gesäubert, mit destilliertem Wasser ausgespült und getrocknet. Zwei der trockenen Pipetten taucht man möglichst vollständig 5 min lang in die Silikonemulsion. Nachdem alle Flüssigkeitsreste aus den Pipetten ausgelaufen sind, kann der Silikonfilm eingebrannt werden. Dazu werden die Pipetten in einem Trockenofen langsam auf 300 °C gebracht. Die Einbrennzeit bei dieser Temperatur soll etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden betragen.

Nach dem Erkalten wird mit Hilfe eines Peläusballes in jeder Pipette eine ^{60}Co-Lösung bis zur Eichmarke hochgesaugt und nach 1 min wieder langsam in die Flasche zurückgegeben. Nun saugt man vorsichtig in allen Pipetten 2 ml destilliertes Wasser an und gibt sie nach 1 min auf je 1 Al-Meßschälchen. Diese Auswaschung wird noch einmal in der gleichen Weise wiederholt. Unter einer Ultrarotlampe dampft man die Meßproben ein und ermittelt die Zählraten mit einem Glockenzählrohr.

Anmerkung: Aktivitätsmessungen können auch direkt mit den Lösungen in einem Flüssigkeitszählrohr oder Szintillationszähler erfolgen. Sind Konzentration und Aktivität der Ausgangslösung bekannt, so läßt sich auch die adsorbierte Kobaltmenge erfassen.

27.1.5. Beispiel

Unter Verwendung einer ^{60}Co-markierten $CoCl_2$-Lösung, die etwa 2 mg Kobaltchlorid/ml (spezifische Aktivität 25 µCi/g $CoCl_2$) enthielt, wurden nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift folgende Zählraten ermittelt.

Tabelle 39: Meßergebnisse

	hydrophobierte Pipetten		nicht vorbehandelte Pipetten	
	z min^{-1} 1	z min^{-1} 2	z min^{-1} 1	z min^{-1} 2
1. Waschung	26	28	3478	2529
2. Waschung	Leerwert	Leerwert	104	128

Die Messung zeigt, daß in den nicht vorbehandelten Pipetten im Mittel etwa hundertmal soviel Kobalt adsorbiert bleibt wie in den mit Silikonemulsion hydrophobierten Pipetten.

27.2. Studien zur Phosphationenadsorption an Glasoberflächen

27.2.1. *Aufgabenstellung*

27.2.1.1. Man untersuche die Phosphatadsorption an verschiedenen, frisch verschmolzenen Glassorten durch Eintauchen in radioaktiv indizierte Na_3PO_4-Lösung (etwa 50 μCi/ml). Es können Bleiglas, Thüringer Glas, Rasotherm-, Jenatherm-, Supremaxglas usw. Verwendung finden.

27.2.1.2. Wie verhalten sich die einzelnen Gläser nach 60, 120 und 180 min Vorbehandlung mit verdünnter NaOH gegenüber Phosphationen?

27.2.1.3. Man studiere das Adsorptionsvermögen der verschiedenen Glasarten nach Behandlung mit conc. Säuren. Welche Effekte zeigen sich, wenn die Gläser mit verdünnter Lauge und daran anschließend mit conc. Säuren behandelt werden?

27.2.1.4. Schließlich untersuche man die Phosphatadsorption an mit Natronlauge vorbehandelten Gläsern im sauren (H_3PO_4)-Gebiet.

27.2.2. *Grundlagen*

Es ist schon seit etwa 10 Jahren bekannt, daß beim Aufbewahren von trägerfreiem oder trägerarmem Radiophosphor in alkalischer Lösung (Na_3PO_4) beträchtliche Aktivitätsverluste durch Phosphatadsorption an den Ampullenwänden eintreten können. In saurer Lösung (H_3PO_4) ist die Adsorption dagegen sehr viel geringer und kann vernachlässigt werden. Sehr genau definierte Phosphor-32-Präparate sollten demzufolge nur in saurer Lösung aufbewahrt werden! Die Phosphatadsorption an Glasoberflächen hängt außerdem noch in starkem Maße von der Glassorte und der Vorbehandlung des Glases ab. In Wasser bilden sich an der Glasoberfläche hydratisierte Kieselsäuregruppen ($>$SiOH, $>$SiONa usw.). Die Kationen werden im sauren Gebiet infolge Hydrolyse durch Wasserstoffionen ausgetauscht. Es liegen dann $>$SiOH-Gruppen vor, an die keine Phosphationen gebunden werden.

Wird die Glasoberfläche mit Alkalien behandelt, so findet ein Austausch der H^+-Ionen gegen die Kationen der Lösung statt ($>$SiONa, $>$SiOK usw.). Diese Kationen haben noch gewisse Bindungskräfte frei, so daß die Phosphationen adsorbiert werden. Sind in der alkalischen Lösung noch mehrwertige Ionen vorhanden, so kann infolge der verstärkten positiven Ladung der Glasoberfläche die Radiophosphatadsorption beträchtlich erhöht werden [8], [9]. Bringt man die alkalisch vorbehandelten Gläser wieder in starke Säuren (H_2SO_4, HCl, auch H_3PO_4), so bildet sich der Film des „Wasserstoffglases" wieder aus ($>$SiOH) und das Adsorptionsvermögen geht fast gänzlich verloren. Nicht zuletzt hängt die Phosphatadsorption unter bestimmten Bedingungen auch von der Glassorte ab. Während in saurem Medium die verschiedenen Glassorten keine nennenswerten

Unterschiede im Adsorptionsvermögen zeigen, sind diese im alkalischen Bereich sehr beträchtlich. Diese Unterschiede lassen sich dadurch erklären, daß die einzelnen Sorten verschieden starke Oberflächenschichten mit voneinander abweichender Glaszusammensetzung besitzen, wobei die Zusammensetzung der Glasschmelze, der Fabrikationsprozeß, die Vorbehandlung der Gläser, das Hydratisiervermögen usw. eine große Rolle spielen.

Abb. 209 Abhängigkeit der Phosphatadsorption an Glas von der Vorbehandlung mit 0,5 n NaOH bei 80 °C

Nach Untersuchungen von HENSLEY (Abb. 209) steigt die Phosphatadsorption an gewöhnlichen Natriumgläsern schon nach kurzer Behandlung mit 2 n NaOH rasch an. Bei Pyrex-Brand-Glas dagegen steigt das Adsorptionsvermögen erst nach fast zweistündiger Einwirkung der Natronlauge merklich an.

27.2.3. Zubehör

50 ml radioaktive H_3PO_4-Lösung (50 µCi/ml)
50 ml radioaktive Na_3PO_4-Lösung (50 µCi/ml)
conc. Säuren (H_2SO_4, HCl usw.)
Aceton
400 ml verdünnte NaOH (2 n)
Wasserbad
Polyäthylengefäße (etwa 100 ml)
Bechergläser (200 ml)
8 Versuchsgläser je Glassorte
Trockenschrank
komplette Meßanordnung
Stoppuhr

27.2.4. Arbeitsanleitung

Von jeder Glassorte stellt man 8 runde oder quadratische Scheiben her (etwa 6 cm^2 Oberfläche), die zur besseren Handhabung einen seitlich angeschmolzenen

Glasstab besitzen. Die Gläser sollen allseitig verschmolzen sein; sie dürfen nicht mit den Fingern berührt werden. Nach kurzem Abwaschen mit Aceton werden je 6 dieser Proben (jede Glassorte für sich) in verdünnte Natronlauge von konstanter Temperatur (95 °C) gebracht.

Je ein Stück der einzelnen Glassorten behandelt man 1 Stunde bei Zimmertemperatur mit conc. Säure.

In der Zwischenzeit werden die nicht vorzubehandelnden Proben in die aktive Phosphatlösung gegeben. Es muß darauf geachtet werden, daß alle Versuche möglichst unter gleichen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden. Alle Versuchsgläser sind 10 min (Stoppuhr) bei Zimmertemperatur in die Phosphatlösung zu tauchen und anschließend dreimal mit je 10 ml destilliertem Wasser (in ein anderes Gefäß!) allseitig abzuspülen. Die Aktivitäten der getrockneten Gläser (nicht abwischen!) werden, nachdem die Glasstäbe abgebrochen sind, mit einem β-Zählrohr (Glockenzählrohr) ermittelt. Die mit Lauge bzw. Säure vorbehandelten Gläser spült man vor dem Einbringen in die Radiophosphatlösung dreimal mit 10 ml H_2O ab.

In Tabelle 40 sind die durchzuführenden Arbeiten zusammengestellt. Sie lassen sich in verschiedener Hinsicht erweitern.

Tabelle 40: Arbeitsschema

Anzahl je Glassorte	Vorbehandlung	Behandlung mit Radiophosphorlösung
1	1 h verdünnte NaOH	10 min Na_3PO_4 vom *p*H 8 (50 µCi/ml)
1	2 h verdünnte NaOH	10 min Na_3PO_4 vom *p*H 8 (50 µCi/ml)
1	3 h verdünnte NaOH	10 min Na_3PO_4 vom *p*H 8 (50 µCi/ml)
1	1 h verdünnte NaOH	10 min H_3PO_4 vom *p*H 2 (50 µCi/ml)
1	2 h verdünnte NaOH	10 min H_3PO_4 vom *p*H 2 (50 µCi/ml)
1	1 h NaOH, 1 h conc. Säure	10 min Na_3PO_4 vom *p*H 8 (50 µCi/ml)
1	1 h conc. Säure	10 min Na_3PO_4 vom *p*H 8 (50 µCi/ml)
1	keine	10 min Na_3PO_4 vom *p*H 8 (50 µCi/ml)

27.2.5. Beispiel

Nach der beschriebenen Arbeitsweise wurde die Phosphatadsorption an Bleiglas, Thüringer Geräteglas, Rasotherm- und Jenatherm-Glas untersucht. Die Vorbehandlung erfolgte mit 0,5 n NaOH bei 95 °C bzw. conc. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur. Die Phosphatlösungen enthielten 50 µCi/ml. Der *p*H-Wert der Na_3PO_4-Lösung betrug 8, während die Phosphorsäurelösung den *p*H-Wert 2 aufwies.

In den Tabellen 41 und 42 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 41: Adsorbierte ^{32}P-Aktivität nach 10 min Behandlungszeit mit einer markierten Na_3PO_4-Lösung vom *p*H 8 bei Zimmertemperatur

Glassorte	Vorbehandlung					
	ohne $\frac{z}{min^{-1}}$	1 h 0,5 n NaOH bei 95 °C $\frac{z}{min^{-1}}$	2 h 0,5 n NaOH bei 95 °C $\frac{z}{min^{-1}}$	3 h 0,5 n NaOH bei 95 °C $\frac{z}{min^{-1}}$	1 h 0,5 n NaOH bei 95 °C 1 h conc. H_2SO_4 bei 25 °C $\frac{z}{min^{-1}}$	1 h conc. H_2SO_4 $\frac{z}{min^{-1}}$
Pb-Glas	1828	31013	34001	36493	1767	792
Thüringer Glas	1122	3662	3638	3908	1030	273
Rasotherm	602	571	552	519	802	208
Jenatherm	398	376	401	304	297	190

Tabelle 42: Adsorbierte ^{32}P-Aktivität nach 10 min Behandlungszeit mit einer markierten H_3PO_4-Lösung vom *p*H 2 bei Zimmertemperatur

Glassorte	Vorbehandlung	
	1 h 0,5 n NaOH bei 95 °C $\frac{z}{min^{-1}}$	2 h 0,5 n NaOH bei 95 °C $\frac{z}{min^{-1}}$
Pb-Glas	1200	1082
Thüringer Glas	231	253
Rasotherm	181	204
Jenatherm	159	171

Es zeigt sich, daß bei Bleiglas und Thüringer Glas mit steigender Alkalieinwirkung auch die Phosphationenadsorption anwächst. Bei Rasotherm und Jenatherm tritt auch nach längerer alkalischer Behandlung keine verstärkte Adsorption auf.

Nach Säurebehandlung oder in saurer Lösung ist die Phosphatadsorption an allen Gläsern sehr gering, auch wenn vorher Alkalieinwirkung stattgefunden hat.

Abb. 210 zeigt die Phosphatadsorption in Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit 0,5 n NaOH bei 95 °C.

Es sei noch bemerkt, daß die Adsorptionsversuche quantitativ schwer reproduzierbar sind. Sie geben aber qualitativ das Bild eindeutig wieder.

Welche Folgerungen kann man aus den Ergebnissen für die Praxis ziehen?

Abb. 210
$Na_3{}^{32}PO_4$-Adsorption an verschiedenen Gläsern in Abhängigkeit von der Zeit der Vorbehandlung mit 0,5 n Natronlauge bei 95 °C

Literatur

[1] HENSLEY, J. W., A. O. LONG and J. E. WILLARD: Ind. Eng. Chem. **41** (1949) 1415.
[2] HENSLEY, J. W.: J. Am. Ceram. Soc. **34** (1951) 188.
[3] TOMPKINS, P. C., O. M. BIPPELL and C. D. WATSON: Nucleonics **7** (2) (1950) 42.
[4] RUBIN, B. A.: Science **110** (1949) 425.
[5] MORGAN, L. O.: Analyt. Chem. **22** (1950) 200.
[6] SCHÖNFELD, T., und E. BRODA: Mikrochem. **36/37** (1951) 485.
[7] HECHT, F., und M. K. ZACHERL: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II. Wien 1955.
[8] WEYL, W. A.: Glass Ind. **28** (1947) 408 und 428.
[9] SMITH, R. D., and P. E. CARBIN: J. Amer. ceram. Soc. **32** (1949) 195.

28. GRUPPE
BILDUNG UND STABILITÄT VON KOMPLEXVERBINDUNGEN

Einführung [1]—[4]

Metallchelatverbindungen haben in der analytischen Chemie, der Farbenindustrie, der physiologischen Chemie und auf vielen anderen Gebieten sehr an

Bedeutung gewonnen. Auch in der Radiochemie, z. B. zur Abtrennung trägerarmer bzw. trägerfreier Radionuklide oder zur Stabilisierung hochverdünnter radioaktiver Lösungen, sind Chelatkomplexe unentbehrlich geworden.

In den letzten Jahren ist eine Vielzahl von Methoden zur Messung von Chelatgleichgewichten und zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten beschrieben worden. Sie dienen dazu, Näheres über Bildung und Struktur der Chelate zu erfahren und die Kenntnis über die Chelatbildung wesentlich zu erweitern.

Die Stabilitätskonstanten lassen sich auf verschiedene Weise bestimmen. Die einfachsten Methoden zur Stabilitätsbestimmung beruhen auf dem Ausbleiben der Fällung einer schwerlöslichen Verbindung in Gegenwart eines Komplexbildners und auf der Erniedrigung des Potentials M/M^+ gegen eine Vergleichselektrode. In beiden Fällen sinkt die Metallionen-Konzentration infolge Komplexbildung.

Weitere Methoden sind Leitfähigkeitsmessungen und amperometrische Titration an der Hg-Elektrode. Die konduktometrische Methode beruht darauf, daß durch Verschwinden sehr beweglicher Ionen infolge Komplexbildung die Leitfähigkeit absinkt. Allerdings kann die Chelatbildung auch eine Zunahme der Leitfähigkeit, z. B. bei der Reaktion von Borsäure mit 1,2-Dioxyverbindungen, hervorrufen. Deshalb ist ihre Anwendung begrenzt. Die amperometrische Titration an der Hg-Elektrode ist das wohl am weitesten verbreitete Verfahren zum Komplexnachweis. Dazu gibt man der Hg-Elektrode ein solches Potential, daß die Metallionen reduziert werden, während Komplexbildner und Komplexe unverändert bleiben. Der sich einstellende Diffusionsstrom ist eine Funktion der Metallionen-Konzentration. Man titriert die Metallionen und beobachtet die Änderung des Stromes. Ein Absinken des Stromes zeigt Komplexbildung an.

Liegt ein Komplex in MA_n in einer Lösung vor, so gilt für dessen Dissoziation

$$MA_n \rightleftarrows M + nA.$$

Die Dissoziationskonstante (Instabilitätskonstante) ist dann gegeben durch

$$K_d = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]}, \tag{28.1}$$

wobei die Symbole mit eckigen Klammern die molaren Konzentrationen der betreffenden Ionen oder Atomgruppen in der Lösung bedeuten.

Die Komplexbildungskonstante (Stabilitätskonstante) ist definiert als

$$K = \frac{1}{K_d} = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n}. \tag{28.2}$$

Sind die Aktivitäten der Reaktionspartner bekannt bzw. bestimmbar, so läßt sich K ermitteln. Für komplizierte Chelatbildner lassen sich die Aktivitäten nicht angeben, da auch in verdünnten Lösungen Abweichungen vom idealen Verhalten vorkommen. In der Praxis mißt man deshalb in einem konstanten Ionenmedium die scheinbare Stabilitätskonstante K_f.

$$K_f = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n} = \frac{\gamma_{MA_n}}{\gamma_M \gamma_{A_n}} K; \tag{28.3}$$

$$K = K_f \cdot \frac{\gamma_M \gamma_{A_n}}{\gamma_{MA_n}}.$$

Das Ionenmedium wird mit einem inerten Elektrolyten, der sich nicht an der Komplexbildung beteiligt — z. B. $NaClO_4$ — eingestellt. Die Stabilitätskonstante K erhält man durch Bestimmung von K_f bei verschiedenen Ionenstärken μ und Extrapolation auf $\mu = 0$ (unendliche Verdünnung). Dann geht K_f in K über.

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten werden, wie bereits erwähnt, hauptsächlich Löslichkeitsuntersuchungen, potentiometrische, konduktometrische, polarographische, refraktometrische, spektrophotometrische, elektrophoretische, Extraktions- und Ionenaustauschverfahren angewandt. Gerade die beiden letztgenannten Methoden sind als radiometrische Verfahren in den vergangenen Jahren oft beschrieben worden. Das erklärt sich zum Teil daraus, daß die Methoden noch unter solchen Bedingungen anwendbar sind, unter denen andere Verfahren versagen. Die Verwendung geeigneter Radionuklide gestattet weiterhin, noch exakte Untersuchungen in Tracerbereichen ($[M] \ll 10^{-2}$ mol/l) durchzuführen. Die Vorgänge in Komplexlösungen sind oft sehr unübersichtlich und kompliziert, so daß die Konstanten nicht immer mit der notwendigen Sicherheit und Genauigkeit zu erfassen sind. Deshalb werden häufig verschiedene Bestimmungsverfahren nebeneinander angewandt. Im folgenden sollen die Ionenaustausch- und die Solventextraktionsmethode näher besprochen werden.

28.1. Bestimmung der Stabilitätskonstanten eines Tl(I)-Komplexes nach der Ionenaustauschmethode

28.1.1. *Aufgabenstellung*

Es ist die Stabilitätskonstante des Tl-Oxin-Komplexes (8-Hydroxychinolins) in wäßriger Lösung unter Verwendung eines stark sauren Kationenaustauschers wie Dowex 50 oder KPS 200 zu ermitteln. Die Zusammensetzung des Komplexes ist anzugeben.

28.1.2. *Grundlagen* [5], [6]

Bei der Ionenaustauschmethode bestimmt man die Verteilung von radioaktiv markierten Metallionen M zwischen der wäßrigen Lösung und einem Kationenaustauscher R durch Aktivitätsmessung. Mittels dieser Aktivitätsverteilung läßt sich die Verteilungskonstante

$$K_0 = \frac{(MR)}{[M]} \tag{28.4}$$

ermitteln. (MR) bedeutet dabei den Quotienten aus der Masse der am Ionenaustauscher adsorbierten Metallionen M und der Masse des Harzes. Bei Zugabe eines komplexbildenden Reagens A ergibt sich das Verteilungsverhältnis zu

$$K_d = \frac{(\mathrm{MR})}{[\mathrm{M}] + [\mathrm{MA}_n]} = \frac{\%\ \text{adsorb.}}{\%\ \text{in Lsg.}} \cdot \frac{\text{ml Lsg.}}{\text{mg R}}. \tag{28.5}$$

Wird die freie Metallionenkonzentration in Abhängigkeit von der Konzentration des komplexbildenden Reagens gemessen, so kann die Stabilitätskonstante K des gebildeten Komplexes bestimmt werden. Die freie Metallionenkonzentration ist bei stabilen Komplexen geringer als bei weniger stabilen.

Aus den Beziehungen (28.5), (28.4) und (28.3) erhält man

$$\frac{1}{K_d} = \frac{[\mathrm{M}]}{(\mathrm{MR})} + \frac{[\mathrm{MA}_n]}{(\mathrm{MR})}, \tag{28.6}$$

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{K_0} + \frac{[\mathrm{MA}_n]}{(\mathrm{MR})}, \tag{28.7}$$

$$[\mathrm{MA}_n] = K_f[\mathrm{M}][\mathrm{A}]^n. \tag{28.8}$$

Der Zusammenhang zwischen K_0, K_d und K_f ergibt sich aus Gleichung (28.7), (28.8) und (28.4):

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{K_0}(1 + K_f[\mathrm{A}]^n) \tag{28.9}$$

oder

$$\frac{K_0}{K_d} - 1 = K_f[\mathrm{A}]^n. \tag{28.10}$$

In diesen Gleichungen ist [A] bekannt. K_0 und K_d werden durch Aktivitätsmessungen bestimmt, so daß K_f berechnet werden kann. Die zur graphischen Auswertung notwendige logarithmische Form von Gleichung (28.10) lautet:

$$\lg\left(\frac{K_0}{K_d} - 1\right) = \lg\frac{K_f}{(\mathrm{l/mol})^n} + n\lg\frac{[\mathrm{A}]}{\mathrm{mol/l}}. \tag{28.11}$$

Diese Gleichungen gelten für den Fall, daß im Untersuchungsbereich nur eine Komplexform vorkommt. Bei mehreren Formen sieht die Ableitung folgendermaßen aus:

$$\frac{1}{K_d} = \frac{[\mathrm{M}]}{(\mathrm{MR})} + \frac{[\mathrm{MA}]}{(\mathrm{MR})} + \frac{[\mathrm{MA}_2]}{(\mathrm{MR})} + \frac{[\mathrm{MA}_3]}{(\mathrm{MR})} + \cdots,$$

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{K_0} + \frac{1}{K_0}(k_1[\mathrm{A}] + k_2[\mathrm{A}]^2 + k_3[\mathrm{A}]^3 + \cdots),$$

$$\frac{K_0}{K_d} - 1 = k_1[\mathrm{A}] + k_2[\mathrm{A}]^2 + k_3[\mathrm{A}]^3 + \cdots.$$

Zur graphischen Auswertung trägt man

$$\frac{\frac{K_0}{K_d} - 1}{[\mathrm{A}]} = k_1 + k_2[\mathrm{A}] + k_3[\mathrm{A}]^2 + \cdots$$

auf.

Trägt man lg $(K_0/K_d - 1)$ gegen lg([A]/mol·l^{-1}) auf, so erhält man den Logarithmus des Zahlenwertes von K_f durch Extrapolation auf lg ([A]/mol·l^{-1}) = 0. Aus dem Anstieg der Geraden läßt sich die Zahl n der Liganden pro Metallion ablesen.

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten eines Komplexes nach der Ionenaustauschmethode läßt sich experimentell leicht und schnell durchführen. Man benutzt allgemein die sogenannte Batch-Technik. Bekannte Mengen Kationenaustauscher werden in Kölbchen eingewogen und mit gleichen Volumina der zu untersuchenden Reagenslösung bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Temperatur, Ionenstärke und pH-Wert hält man konstant, die Anionenkonzentration [A] des komplexbildenden Reagens HA wird variiert. Bei mehrbasigen komplexbildenden Säuren, wie z. B. Äthylendiamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure, wird der pH-Wert der wäßrigen Lösung so gewählt, daß nur die Anionenform vorliegt, deren Komplexbildung mit dem Metallion untersucht werden soll. Die Ionenaustauschmethode läßt sich in einem großen pH-Bereich anwenden, ist aber zur Bestimmung sehr schwacher Komplexe nicht besonders geeignet, da dann K_d und K_0 sehr ähnlich sind. Auch die in wäßriger Lösung schwerlöslichen Innerkomplexverbindungen lassen sich auf diesem Wege nicht untersuchen.

28.1.3. Zubehör

10^{-4} m $^{204}TlClO_4$-Lösung
8-Hydroxychinolin (Oxin)
0,1 n $NaClO_4$-Lösung
NaOH (0,1 n und 2 n)
1 n $HClO_4$
Kationenaustauscher Dowex 50 oder KPS 200
Maßkolben (50 ml)
Schliffkölbchen mit Stopfen (50 ml)
Schüttelmaschine
pH-Meßgerät
komplette Meßanordnung

28.1.4. Arbeitsanleitung

28.1.4.1. Herstellung der Lösungen

$^{204}TlClO_4$-Lösung: Steht kein $^{204}TlClO_4$ zur Verfügung, so löst man am besten 5 mg metallisches Thallium mit einer spezifischen Aktivität von etwa 0,1 mCi/mg in HNO_3 auf und raucht die Lösung mehrmals mit $HClO_4$ ab. Das $^{204}TlClO_4$ wird in 245 ml 0,1 n $HClO_4$ gelöst. Die Tl-Konzentration dieser Stammlösung (μ = 0,1) beträgt dann 10^{-4} m.

0,1 m 8-Hydroxychinolinlösung: Das Oxin wird in 0,1 n NaOH gelöst, auf den pH 12 eingestellt und mit 0,1 n $NaClO_4$-Lösung entsprechend verdünnt.

Aufbereiten des Ionenaustauschers: Als Kationenaustauscher wird Dowex 50 oder KPS 200 mit einer Korngröße von 0,1 — 0,4 mm Durchmesser verwendet. Nach 24stündigem Quellen in Wasser wird das Harz, um eine reproduzierbare Aus-

tauschleistung zu erreichen, je dreimal mit 1 n $HClO_4$ und 2 n NaOH (ca. 1/2 Stunde) geschüttelt. Man wäscht das Harz alkalifrei und trocknet es an der Luft.

28.1.4.2. Arbeitsanleitung

In 5 Kolben werden je 500 mg Harz eingewogen, 1 ml der ^{204}Tl-Stammlösung einpipettiert und mit 0,1 n NaOH auf *p*H 12 eingestellt.

Man gibt unterschiedliche Mengen Komplexbildnerlösung zu und füllt mit 0,1 n $NaClO_4$ auf 10 ml Gesamtvolumen auf.

Nach 3stündigem Schütteln bei konstanter Zimmertemperatur erfolgt die Messung des Austauschgleichgewichtes durch Bestimmung der in der Lösung verbliebenen Aktivität.

Die radiometrische Analyse der einzelnen Meßproben bereitet allgemein keine Schwierigkeiten. Ist die Strahlung des verwendeten Radionuklids genügend hart, so wird man die Aktivität der wäßrigen Lösung mit dem Flüssigkeitszählrohr ausmessen. In speziellen Fällen können Szintillationszähler angewendet oder die Proben nach Eindampfen der Lösungen im festen Zustand gemessen werden.

Die *p*H-Werte werden nach Messung der Aktivität mit einer Glaselektrode überprüft.

Die K_d-Werte werden nach der Gleichung (28.5) berechnet und die Meßwerte graphisch ausgewertet.

28.1.5. Beispiel

Es wurde die Komplexbildung des einwertigen Tl in wäßriger Lösung mit 8-Hydroxychinolin (Oxin) nach der Ionenaustauschmethode untersucht. Die Bestimmung der Stabilität des Tl-Oxin-Komplexes geschah mittels des stark sauren Kationenaustauschers KPS 200. Nach der Batch-Technik wurden jeweils 10 ml der ^{204}Tl-haltigen Thalliumlösung (Tl-Konzentration $1{,}59 \cdot 10^{-5}$ mol/l) mit 500 mg KPS 200 und wechselnden Mengen Oxin bis zur Gleichgewichtseinstellung (3 h) geschüttelt; die Aktivität der Lösung wurde durch Messung in einem Flüssigkeitszählrohr bestimmt. In Tabelle 43 sind alle Werte zusammengestellt.

Die Werte von $\lg(K_0/K_d - 1)$ sind in Abb. 211 gegen $\lg([A]/\text{mol} \cdot l^{-1})$ graphisch dargestellt. Die Punkte liegen auf einer Geraden, die den Anstieg 1 hat. Die Ligandenzahl pro Tl^+-Ion beträgt also $n = 1$. Durch Extrapolation auf $\lg([A]/\text{mol}\, l^{-1}) = 0$ erhält man die Stabilitätskonstante $K_f = (1{,}3 \pm 0{,}4) \cdot 10^2$ l/mol.

Abb. 211
Abhängigkeit der Funktion lg $(K_0/K_d - 1)$ von Tl^+ an KPS 200 vom Logarithmus der Oxinkonzentration [A]
Schütteldauer 3 h, Ionenstärke 0,1 mol/l, Temperatur 19,7 °C, *p*H-Wert 12,0

Tabelle 43: Tl^+-Adsorption an KPS 200 in Gegenwart von Oxin

Tl-Konzentration $1{,}59 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Schütteldauer 3 h, Temperatur 19,7 °C, Ionenstärke 0,1 mol/l

[A] mol/l	Masse von KPS 200 mg	pH	Zählrate z der Lösung min^{-1}	Anteil der Tl^+-Ionen in Lösung %	Anteil der Tl^+-Ionen adsorbiert %	K_d l/mg	$\frac{K_0}{K_d}$	$\frac{K_0}{K_d} - 1$	$\lg\left(\frac{K_0}{K_d} - 1\right)$	lg [A]
—	—	—	28424	100	—	—	—	—	—	—
$8 \cdot 10^{-3}$	500,0	12,1	3590	12,63	87,36	0,1383	2,163	1,163	0,07	2,097
$4 \cdot 10^{-3}$	500,0	12,0	2620	9,22	90,78	0,1969	1,520	0,520	0,28	2,398
$2 \cdot 10^{-3}$	498,0	11,9	2380	8,37	91,63	0,2198	1,361	0,361	0,44	2,699
$1 \cdot 10^{-3}$	502,4	11,8	1942	6,83	93,17	0,2715	1,102	0,102	0,99	3,000
$6 \cdot 10^{-4}$	502,9	11,8	1936	6,81	93,19	0,2721	1,0996	0,0946	1,00	3,222
—	502,2	11,6	1774	6,24	93,76	0,2992	—	—	—	—

28.2. Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Komplexverbindungen

28.2.1. *Aufgabenstellung*

Anhand der Adsorption von trägerfreier Strontiumaktivität an Wofatit KPS 200 oder Dowex 50 ist die Dissoziationskonstante des Strontiumcitratkomplexes zu ermitteln.

In der gleichen Weise ist die Dissoziationskonstante des Strontiumtartratkomplexes zu bestimmen. Die Untersuchungen sind im *p*H-Bereich von 5 bis 8, vorzugsweise bei *p*H 7,5, durchzuführen. Gegebenenfalls kann die *p*H- und Konzentrationsabhängigkeit von λ und K_d näher untersucht werden.

28.2.2. *Grundlagen*

Citronen-, Wein- und Oxalsäure bilden z. B. mit den Erdalkaliionen Komplexverbindungen. Wir haben in Aufgabe 28.1. die Stabilitätskonstante einer Komplexverbindung ermittelt. Sehr häufig werden in der Literatur die Instabilitätskonstanten (Dissoziationskonstanten) angegeben. (Vgl. Gleichungen (28.1) und (28.2).)

Grundsätzlich lassen sich beide Konstanten leicht ineinander umrechnen.

Sollen die Dissoziationskonstanten bestimmt werden, so ist man normalerweise auf Löslichkeitsbestimmungen oder elektrochemische Untersuchungen angewiesen. Diese Methoden benötigen alle Komplexkomponenten in makroskopischen Mengen. Dagegen kann bei der Ionenaustauschmethode die Dissoziationskonstante von Komplexverbindungen bestimmt werden, wenn das Kation in radiochemischen Konzentrationen (z. B. 10^{-11} mol/l) vorhanden ist. Infolge des geringen Stoffzusatzes bleibt dann die Konzentration des Komplexbildners in der Lösung praktisch konstant.

Das Prinzip der Methode ist dem der Aufgabe 28.1. ähnlich. Es wird die Verteilung der Strontiumionen zwischen bestimmten Mengen Austauscher und zwei Lösungen, von der die eine eine bestimmte Menge des Komplexions enthält, bestimmt. Anhand der am Harz adsorbierten Strontiumaktivität und der Citratkonzentrationen läßt sich die Dissoziationskonstante berechnen. Zweckmäßigerweise arbeitet man in sehr verdünnten Lösungen, die etwa gleiche Ionenkonzentrationen haben, damit Fehler, die z. B. durch Volumenänderung bei der Mischung eintreten können, vermieden werden. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen sind die Wein- und Citronensäure restlos dissoziiert [8], und die Dissoziationskonstanten K_d sind durch folgende Gleichungen gegeben [9]:

$$K_d = \frac{[\mathrm{Sr^{2+}}]\,[\mathrm{Tartrat^{2-}}]}{[\mathrm{Sr\text{-}Tartrat}]},$$

$$K_d = \frac{[\mathrm{Sr^{2+}}]\,[\mathrm{Citrat^{3-}}]}{[\mathrm{Sr\text{-}Citrat^{-}}]}.$$

Die Berechnung von K_d aus den Ionenaustauschgleichgewichten [6], [7] erfolgt nach der Gleichung

$$K_d = \frac{a[A]}{w\left(u - \frac{a}{w}\right)} \tag{28.12}$$

a = Prozent des Kations (in Gegenwart des Komplexanions), am Harz absorbiert;

b = Prozent des Kations (bei Abwesenheit des Komplexanions), am Harz absorbiert;

u = Prozent des Kations (in Gegenwart des Komplexanions) in Lösung;

v = Prozent des Kations (bei Abwesenheit des Komplexanions) in Lösung;

$w = \frac{b}{v}$;

$[A]$ = molare Konzentration des Komplexanions.

28.2.3. *Zubehör*

Wofatit KPS 200 in der Ammoniumform

0,165 n NH_4Cl-Lösung vom pH 7,5, die trägerfreies ^{89}Sr enthält

0,165 n NH_4Cl-Lösung vom pH 7,5, die 0,01 m an Citronensäure ist und trägerfreies ^{89}Sr enthält

(Anstelle von ^{89}Sr kann auch frisch abgetrenntes ^{90}Sr verwendet werden.)

0,165 n NH_4Cl-Lösung vom pH 7,5, die 0,05 m an Weinsäure ist und trägerfreies ^{89}Sr enthält

Bechergläser (100 ml)

Pipetten (50 ml, 15 ml)

Schüttelmaschine

Zentrifuge

komplette Meßanordnung

28.2.4. *Arbeitsanleitung*

Zunächst müssen die zum Versuch nötigen Lösungen (siehe Zubehör) hergestellt werden. Die zugegebene Strontiumaktivität soll so bemessen sein, daß bei Entnahme von aliquoten Teilen diese noch Zählraten von mehreren tausend Imp/min geben.

Das gequollene Harz (Dowex 50, KPS 200) wird mit NH_4Cl-Lösung (pH 7,5) in die NH_4-R-Form gebracht, mit destilliertem Wasser salzfrei gewaschen und an der Luft getrocknet.

Man entnimmt den einzelnen Lösungen je ein Aliquot, bestimmt die Zählraten z und setzt diese als Maß für die Gesamtaktivität der einzelnen Lösungen ein. Je 50 ml der Lösungen werden mit je 1 g Harz der NH_4-Form etwa 2 Stunden bei 25 °C intensiv geschüttelt. Die Lösungen werden zentrifugiert und die Zählraten in aliquoten Teilen ermittelt.

Die Aktivitätsmessungen können mit Flüssigkeitszählrohren oder auch durch Eindampfen der aliquoten Teile zur Trockne mit Glockenzählrohren erfolgen.

Unter Verwendung der Gleichung (28.12) werden die Dissoziationskonstanten für Strontiumcitrat und Strontiumtartrat berechnet. Werden Lösungen von verschiedenem *p*H verwendet, so läßt sich die Strontiumadsorption in Abhängigkeit vom *p*H-Wert untersuchen.

28.2.5. Beispiel

Wir haben die Sr-Verteilung (0,165 m an NH_4Cl, 0,05 m an Weinsäure und 0,01 m an Citronensäure) bei verschiedenen *p*H-Werten, wie beschrieben, untersucht. Die Ergebnisse sind aus den Tabellen 44 und 45 ersichtlich.

Je Versuch wurde 1 g lufttrockenes NH_4-Harz verwendet. Der Wassergehalt der lufttrockenen Substanz betrug 22%.

Tabelle 44: Adsorption von Radiostrontium in einer 0,165 m NH_4Cl-Lösung an KPS 200 bei 25 °C in Abhängigkeit vom *p*H-Wert der Lösung

*p*H der Lösung	Gesamtaktivität der Lösung z min^{-1}	Sr-Aktivität in Lösung v min^{-1}	Sr in Lösung %	Sr-Aktivität am Austauscher b min^{-1}	Sr adsorb. %	w
7,5	5740	492	8,6	5248	91,4	10,6
6,3	5740	721	12,57	5019	87,43	6,9
5,8	5740	812	14,14	4928	85,86	6,13
5,1	5740	1346	23,45	4394	76,55	3,26

Tabelle 45: Dissoziationskonstanten von Strontiumtartrat und Strontiumcitrat bei 25 °C und *p*H 7,5

Komplex	Gesamtaktivität der Lösung z min^{-1}	Sr-Aktivität in Lösung u min^{-1}	Sr in Lösung %	Sr-Aktivität am Austauscher a min^{-1}	Sr adsorb. %	K_d
Sr-Citrat	5748	2464	42,85	3284	57,15	$1{,}44 \cdot 10^{-3}$
Sr-Tartrat	5748	1434	25,00	4314	75	$1{,}97 \cdot 10^{-2}$

Die gefundenen Werte für K_d stimmen sehr gut mit Literaturwerten überein [9], [10].

28.3. Bestimmung der Komplex-Stabilitätskonstanten nach der Extraktionsmethode

28.3.1. *Aufgabenstellung*

Bestimmung der Stabilitätskonstante des Tl-Oxin-Komplexes durch Verteilung zwischen zwei Phasen.

Der Verteilungskoeffizient lg q ist gegen den pH- und pA-Wert graphisch darzustellen und die Ligandenzahl des Tl^+-Oxin-Komplexes zu bestimmen. Die Stabilitätskonstante ist nach der „curve fitting“-Methode zu ermitteln.

28.3.2. *Grundlagen* [1]—[4]

Sind in einem System zwei Phasen zweier begrenzt mischbarer Flüssigkeiten, dann verteilt sich ein dritter löslicher Stoff derart, daß das Verhältnis der Konzentrationen dieses Stoffes in beiden Phasen bei konstanter Temperatur nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz konstant ist:

$$k = \frac{c_1}{c_2}.$$

Diese Beziehung gilt nur dann, wenn der Stoff in beiden Phasen den gleichen Molekularzustand hat (vgl. 16. Gruppe).

Reagieren in der wäßrigen Lösung Metallionen M und ein komplexbildendes Reagens A miteinander, so können von den sich bildenden Komplextypen die elektrisch neutralen Komplexe durch ein unpolares organisches Lösungsmittel, z. B. Chloroform oder Benzol [1], extrahiert werden.

Ist M radioaktiv markiert, dann läßt sich die Verteilung der Metallionen zwischen beiden Phasen durch Radioaktivitätsmessungen in jeder Phase bestimmen.

Ganz allgemein betrachtet, können in der wäßrigen Phase eines Extraktionssystems Komplexe entstehen, an denen neben A auch andere Gruppen, z. B. das organische Lösungsmittel (Org.) usw., beteiligt sind:

$$\mathrm{M}_m\mathrm{A}_n(\mathrm{OH})_p(\mathrm{HA})_r(\mathrm{Org.})_s(\mathrm{H_2O})_t. \tag{28.13}$$

Die Stabilitätskonstanten sowie die Anzahl der an der Komplexbildung beteiligten Ionen bzw. Moleküle können durch Verteilungsmessungen von M in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern ([M], [HA], [N], [A] ...) bestimmt werden.

Ist $m = 1$ und $p = r = s = 0$, dann liegt der einfache Komplextyp MA_n vor. Wird jetzt die Verteilung von M zwischen beiden Phasen als Funktion von [A] gemessen, so lassen sich Aussagen über die in der wäßrigen Phase gebildeten Komplexe und deren Stabilitätskonstanten machen.

Das Verteilungsverhältnis q der Metallionen zwischen den Phasen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$q = \frac{[\mathrm{MA}_N]}{[\mathrm{M}] + \sum\limits_n [\mathrm{MA}_n]} \tag{28.14}$$

MA_N = neutraler, extrahierbarer Komplex;
MA_n = geladene, nichtextrahierbare Komplexe.

Wird n gleich der Ladung des Metallions, dann schreibt man N.
Werden in Gleichung (28.14) das Verteilungsverhältnis

$$k_N = \frac{[MA_N]_{org}}{[MA_N]_{aq}}$$

des neutralen Komplexes und die Stabilitätskonstanten

$$K_{n,N} = \frac{[MA_{n,N}]}{[M]\,[A]^{n,N}} \tag{28.15}$$

der gebildeten Komplexe eingesetzt, so erhält man folgende Gleichung:

$$q = \frac{K_N \cdot k_N \cdot [A]^N}{1 + \sum\limits_n K_n [A]^n}. \tag{28.16}$$

Wie Gleichung (28.16) zeigt, steigt q durch große Werte für K_N und k_N des neutralen Komplexes MA_N und durch kleine Werte von K_n der geladenen Komplexe an.

Stellt man lg q in Abhängigkeit von pH oder von pA $=$ lg([HA]/[H]) graphisch dar, so erhält man für den Komplextyp MA_n die in Abb. 212 dargestellten

Abb. 212 Graphische Darstellung von lg q als Funktion vom pA- bzw. pH-Wert für den Komplextyp MA_n
a) lg $q = f(p\text{A})$, *b)* lg $q = f(p\text{H})$

charakteristischen Kurven [2]. Der erste Kurvenabschnitt hat einen konstanten Anstieg n. Der Komplex liegt hier mit positiver Ladung vor. In dem Bereich, in dem q unabhängig vom pA-Wert ist und daher die Kurve parallel zur Abszisse verläuft, existiert der ungeladene Komplex MA_N. Das Verteilungsverhältnis q des parallellaufenden Kurventeiles entspricht dem Verteilungskoeffizienten k_N des Komplexes MA_N. Durchläuft die Kurve jedoch nur ein Maximum und fällt dann mit konstantem negativem Anstieg, wie es die gestrichelte Linie zeigt, dann ist $n > N$. In diesem Fall werden negativ geladene Komplexe MA_s gebildet, die vom organischen Lösungsmittel nicht extrahiert werden. Die negative Ladung des Komplexes ist dann N minus s.

Nach der Solventextraktionsmethode lassen sich verschiedene Komplexformen analysieren. Für quantitative Untersuchungen muß jedoch das komplexbildende

Reagens HA in einem breiten pH-Bereich ein konstantes Verteilungsverhältnis K_V, dessen Zahlenwert bekannt sein muß, aufweisen. Weiterhin dürfen sich die Aktivitätskoeffizienten sowohl in der wäßrigen als auch in der organischen Phase während der Untersuchungen nicht ändern. Das ist bei sehr schwachen Komplexen schwierig einzuhalten.

Zur praktischen Durchführung wird q bei konstanter Ionenstärke und Temperatur in Abhängigkeit vom pH-Wert für die verschiedenen Komplexbildnerkonzentrationen $[HA'] > [HA''] > [HA''']$ bestimmt. Nach Gleichung (28.16) ist das Verteilungsverhältnis q eine Funktion von [A], wenn der Komplextyp MA_n gebildet wird. Man berechnet für jeden pH-Wert die freie Anionenkonzentration [A] der komplexbildenden Säure HA nach folgender Formel:

$$-\lg[A] = pA = pK_d - pH - \lg C_{HA} + \lg\left(K_v + 1 + \frac{K_d}{[H^+]}\right) \qquad (28.17)$$

$pK = -\lg K$;
K_d = Diss. Konst. des Chelatbildners;
K_v = Verteilungskonst. d. Chelatbildners zwischen beiden Phasen;
$\lg C_{HA}$ = Summe der Konzentration von $HA + A^-$ in beiden Phasen (wenn $V_{aq} = V_{org}$).

Stellt man $\lg q$ in Abhängigkeit vom pA dar, so liegen sämtliche Punkte auf einer einheitlichen Kurve, wie es in Abb. 212 dargestellt ist. Hiermit ist nun eine eindeutige Identifizierung des Komplextyps möglich. Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten K werden in der Regel die bekannten Rechenverfahren von Bjerrum [11], [2], Leden [12] oder Rossotti [3] benutzt, auf die im Rahmen dieser Aufgabe nicht eingegangen werden kann.

Wird der Komplex MA_N mit $N = 1$ gebildet, so kann die Stabilitätskonstante nach der graphischen Methode von Sillén [13], wie es in unserem Beispiel beschrieben wird, bestimmt werden.

Zur experimentellen Bestimmung des Verteilungsverhältnisses q mit Hilfe eines Radioisotops müssen die beiden Phasen sehr sorgfältig voneinander getrennt werden. Bei der Aktivitätsmessung flüssiger Proben ist die unterschiedliche Absorption der Strahlung durch die Lösungsmittel zu berücksichtigen [3]. Oftmals lassen sich diese Schwierigkeiten durch Rückextraktion in die andere Phase umgehen und die Aktivitätsmessungen unter gleichen Bedingungen durchführen.

Die Solventextraktionsmethode ist besonders zu Untersuchungen neutraler, in wäßriger Lösung schwerlöslicher Komplexe geeignet. So wird das komplexbildende, in H_2O schwerlösliche Reagens HA einer solchen Innerkomplexverbindung im organischen Solvens gelöst und der gebildete Innerkomplex sehr gut in die organische Phase extrahiert. Da Innerkomplexe nicht hydratisiert sind, kann man HA und A' ohne Phasenveränderung in einem großen Intervall variieren.

Zur Untersuchung von stark hydratisierten Acidokomplexen und anorganischen Verbindungen ist die Extraktionsmethode weniger geeignet. Die hydratisierten, neutralen Teilchen gehen oft in die organische Phase über, was eine bedeutende Veränderung in der Zusammensetzung der beiden Phasen und damit eine Änderung der Verteilungskonstanten und der daraus ermittelten Stabilitätskonstanten zur Folge hat.

28.3.3. Zubehör

$^{204}TlClO_4$-Stammlösung (10^{-4} m an Tl^+)
Oxinlösung in CCl_4 p. a. (1 m; 0,1 m; 0,01 m)
0,1 n NaOH-Lösung
0,1 n $NaClO_4$-Lösung
Scheidetrichter 50 ml
pH-Meßgerät
komplette Meßanordnung

28.3.4. Arbeitsanleitung

Herstellung der Lösungen siehe 28.1.4.

Zunächst wird die Verteilung des Tl^+ zwischen den Phasen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei verschiedenen Oxinkonzentrationen (1 m; 0,1 m; 0,01 m) bestimmt. Dazu wird 1 ml der ^{204}Tl-Stammlösung mit 0,1 n NaOH auf den entsprechenden pH-Wert gebracht und mit 0,1 n $NaClO_4$-Lösung auf 10 ml aufgefüllt ($\mu = 0{,}1$; $[Tl^+] = 10^{-5}$ m). Man extrahiert mit 10 ml der Komplexbildnerlösung (15 min schütteln). Die pH-Wert-Messung erfolgt mit einer Glaselektrode. Die beiden Phasen werden getrennt und die Aktivität in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen. Um Korrekturen der Zählraten zu vermeiden, wird der Tl-Komplex aus der CCl_4-Phase mit 0,1 n $HClO_4$ rückextrahiert und so gemessen. Nun stellt man die Meßwerte graphisch (lg q gegen pH-Wert) dar und rechnet mittels Gleichung (28.17) die freie Anionenkonzentration pA des Oxins in der wäßrigen Phase aus. Es wird lg q gegen pA dargestellt und die Kurve ausgewertet.

Die Stabilitätskonstante wird nach der Sillénschen „curve-fitting"-Methode [13] ermittelt (s. Beispiel).

Anmerkung: Die pH-Messungen müssen sehr sorgfältig und genau ausgeführt werden, da — wie leicht einzusehen ist — der Fehler der Bestimmung in erster Linie von der Genauigkeit der pH-Bestimmung abhängt. In Extraktionssystemen mit sehr großen oder sehr kleinen Extraktionskonstanten, d. h., wenn die Komplexverbindung nahezu 100%ig in die organische Phase übergeht bzw. nicht oder nur sehr wenig extrahierbar ist, müssen die Phasen sehr sorgfältig getrennt (zentrifugiert) werden, sonst können beachtliche Fehler auftreten.

28.3.5. Beispiel

Untersuchung des Tl-Oxin-Komplexes nach der Extraktionsmethode. Jeweils 10 ml einer 1 n perchlorsauren $^{204}TlClO_4$-Lösung wurden mit je 10 ml alkoholfreiem Chloroform bei wechselnden Mengen Oxin extrahiert. Die Aktivität der wäßrigen Phase wurde direkt und die der organischen Phase nach Rückextraktion in eine 0,1 n $HClO_4$-Lösung in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 46 zusammengestellt.

Tabelle 46: Ergebnisse der Extraktion von $^{204}Tl(I)$ mit Chloroform in Gegenwart verschiedener Oxinkonzentrationen

$V_{org} = V_{aq} = 10$ ml, Temperatur $= 20$ °C, Schütteldauer $= 15$ min, $\mu = 0{,}1$, $C_{Tl^+} = 1{,}59 \cdot 10^{-5}$ m

Nr.	Oxin	pH	organ. Phase z min^{-1}	wäßr. Phase z min^{-1}	Verteilungsverhältnis q	lg q	pA
1	1 m	10,0	8144	5385	1,517	0,179	2,104
2	1 m	10,1	8300	5229	1,587	0,206	2,053
3	1 m	10,3	8248	4849	1,702	0,231	1,855
4	1 m	10,5	8793	4304	2,042	0,311	1,659
5	1 m	10,6	8817	4280	2,066	0,314	1,541
6	1 m	10,8	9064	4033	2,242	0,352	1,371
7	0,1 m	10,2	5087	8010	0,635	−0,198	2,954
8	0,1 m	10,3	5289	7808	0,677	−0,169	2,855
9	0,1 m	10,6	6383	6714	0,951	−0,022	2,542
10	0,1 m	10,9	7360	5732	1,285	0,109	2,275
11	0,01 m	10,2	1155	12393	0,093	−1,031	3,914
12	0,01 m	10,5	1848	11699	0,158	−0,802	3,604
13	0,01 m	10,8	3064	10485	0,292	−0,535	3,368

Abb. 213 Darstellung von lg q in Abhängigkeit vom pA-Wert für das System Tl(I)-Oxinat in Chloroform/Wasser
Schütteldauer 15 min; $\mu = 0{,}1$; $t = 20$ °C
▲ = 1 m Oxinlösung, • = 0,1 m Oxinlösung, × = 0,01 m Oxinlösung

Die freie Anionenkonzentration wurde für jeden pH-Wert nach der Gleichung (28.17) berechnet und in Abb. 213 gegen lg q graphisch dargestellt. Der Anstieg des ersten Kurvenabschnittes beträgt 1, was eine Ligandenzahl von 1 anzeigt. Die Stabilitätskonstante wurde nach der Sillénschen „curve-fitting"-Methode [13]

ermittelt. Nach dieser Methode kann man (wenn $N = 1$ ist) folgende Beziehung formulieren:

$$\underline{q} = \frac{[\underline{A}]}{1 + [\underline{A}]} \tag{28.18}$$

bzw. $$\lg \underline{q} = \lg [\underline{A}] - \lg (1 + [\underline{A}]) . \tag{28.19}$$

Hierbei bedeuten:

$$\underline{q} = \frac{q}{k_N} \tag{28.20}$$

und

$$[\underline{A}] = K_N [A] . \tag{28.21}$$

Gleichung (28.19) wird graphisch dargestellt, indem man $\lg \underline{q}$ in Abhängigkeit von $\lg[\underline{A}]$ aufträgt. Bei $\lg[\underline{A}] = 0$ muß nach Gleichung (28.21) folgende Beziehung gelten:

$$-\lg [A] = + \lg K_N . \tag{28.22}$$

Bei $\lg \underline{q} = 0$ ist nach Gleichung (28.20)

$$\lg q = \lg k_N . \tag{28.23}$$

Zur graphischen Auswertung zeichnet man die theoretische Kurve, die nach Gleichung (28.19) erhalten wurde, auf Transparentpapier und bringt diese mit der experimentellen Kurve der ($\lg q$, pA)-Darstellung zur Deckung.

Bei $\lg[A] = 0$ läßt sich $\lg K_N$ direkt ablesen, da Gleichung (28.22) gilt. Bei $\lg q = 0$ wird $\lg k_N$ gemäß der Beziehung (28.23) abgelesen. Durch seitliches Verschieben läßt sich der Streubereich der Punkte im ($\lg q$, pA)-Diagramm ermitteln und die Fehlergrenze der Stabilitätskonstanten K_N bestimmen. Der Wert für K_N wurde zu $(4{,}1 \pm 0{,}9) \cdot 10^2$ ermittelt.

Literatur

[1] Rydberg, J.: Studies on the extraction of metal complexes, XIII-A Part A: Theoretical Ark. Kemi **8** (1955) 101.
[2] Schäfer, H. L.: Komplexbildung in Lösung. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1961, S. 44—69.
[3] Rossotti, F. J. C., and H. Rossotti: The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution. New York 1961.
[4] Martell, A. E., und M. Calvin: Die Chemie der Metallchelatverbindungen. Weinheim 1958.
[5] Koch, H., und H. Kupsch: Kerntechnik **9** (1967) 265.
[6] Schubert, J.: J. physic. Colloid Chem. **52** (1948) 340.
[7] Schubert, J., und J. W. Richter: J. physic. Chem. **52** (1948) 350.
[8] Britton, H. T. S.: Hydrogen Ions, Vol. I. New York 1943, S. 194.
[9] Cannan, R. K., und A. Kibrick: J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2314.
[10] Joseph, N. R.: J. biol. Chemistry **164** (1946) 529.
[11] Bjerrum, J.: Metal ammine formation in aqueous solution. Kopenhagen 1941.
[12] Leden, J.: Z. physik. Chem. **188 A** (1941) 160.
[13] Sillen, L. G.: Acta chem. skand. **10** (1956) 186—202.

29. GRUPPE
SPEZIELLE ANWENDUNGEN VON LEITISOTOPEN

Einführung

Die Radionuklide — einschließlich der natürlich vorkommenden — werden nicht zuletzt ihres empfindlichen Nachweises und ihrer spezifischen Eigenschaften wegen in den vielfältigsten Formen zur Lösung unterschiedlichster Probleme als Leitisotope angewandt. Der Bereich erstreckt sich von rein wissenschaftlicher Fragestellung bis zur Überprüfung, Optimierung und Steuerung großer Industrieanlagen.

Die in der Gruppe „Spezielle Anwendungen von Leitisotopen" zusammengefaßten Aufgaben sind in ihrer Zielsetzung so verschieden, daß eine gemeinsame Einführung an dieser Stelle unzweckmäßig erscheint. Es wird daher auf eine solche Einführung verzichtet; die nötigen Bemerkungen werden bei der Besprechung der Grundlagen eingefügt.

29.1. Radiometrische Kaliumbestimmung

29.1.1. Aufgabenstellung

29.1.1.1. Es ist die Zählrate in Abhängigkeit vom Kaliumchloridgehalt verschiedener Lösungen zu bestimmen und eine Eichkurve zu zeichnen. Der Kaliumgehalt von zwei Lösungen ist anhand der Eichkurve zu ermitteln. Die Beeinflussung der Zählrate einer KCl-Lösung durch Fremdionenzusatz (Zinkacetat) ist zu untersuchen.

29.1.1.2. Man stelle 5—10 verschiedene Kaliumchlorid-Zinkacetat-Mischungen her und bestimme die Zählraten der einzelnen Proben. Die Messungen können mit einfachen Glockenzählrohren bei „unendlicher" Schichtdicke der Präparate erfolgen. Die Zählraten sind graphisch gegen den KCl-Gehalt der Proben darzustellen (Eichkurve). Man bestimme den KCl-Gehalt verschiedener KCl-haltiger Salze.

29.1.1.3. Berechne, wieviel β-Zerfälle je Minute in einem Gramm natürlichem Kalium erfolgen, und bestimme die Empfindlichkeit der Meßanordnung. β-Zerfallskonstante $= (4{,}3 \pm 0{,}4)\ 10^{-10}$ a.

29.1.2. Grundlagen

In der Natur findet man neben den Elementen der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen noch eine Anzahl Elemente mit radioaktiven Isotopen. Alle diese

Radionuklide haben (s. Tabelle 47) mit Ausnahme von Kalium Halbwertszeiten von über 10^{10} Jahren. Sie sind oft nur mit sehr empfindlichen Meßmethoden nachzuweisen. Mit Ausnahme des Kaliums kommen deshalb diese Nuklide als Leitisotope für analytische Untersuchungen nicht in Frage.

Tabelle 47: In der Natur vorkommende Radioelemente

Nuklid	Strahlenart	Halbwertszeit
^{40}K	β, γ	$1{,}25 \cdot 10^{9}$ a
^{50}V	β	$1{,}8 \cdot 10^{16}$ a
^{87}Rb	β, γ	$4{,}7 \cdot 10^{10}$ a
^{115}In	β	$6{,}9 \cdot 10^{14}$ a
^{123}Te	K	$1{,}24 \cdot 10^{13}$ a
^{138}La	β, K	$1{,}1 \cdot 10^{11}$ a
^{144}Nd	α	$2{,}4 \cdot 10^{15}$ a
^{148}Sm	α	$1{,}0 \cdot 10^{11}$ a
^{152}Gd	α	$1{,}0 \cdot 10^{14}$ a
^{174}Hf	α	$2{,}0 \cdot 10^{15}$ a
^{176}Lu	β	$2{,}18 \cdot 10^{10}$ a
^{187}Re	β	$4{,}3 \cdot 10^{10}$ a
^{190}Pt	α	$6{,}9 \cdot 10^{11}$ a

Die radiometrische Kaliumbestimmung hat im Kalibergbau und ähnlichen Industriezweigen große Bedeutung gewonnen.

Die natürliche Radioaktivität des Kaliums wurde von Campbell und Wood [1] im Jahre 1906 entdeckt. Zunächst wurden nur β-Teilchen nachgewiesen [2]—[4]. Die γ-Strahlung ist 1928 von Kohlhörster [5] nachgewiesen und zur radiometrischen Kaliumanalyse empfohlen worden [6]. Die K-Analyse kann mit festen Salzen [7]—[11] oder in Lösung [7], [12] mittels β- oder γ-Strahlenmessung durchgeführt werden. Die γ-Messungen scheiden allgemein als Schnellmethode aus, da infolge der schlechten Zählausbeute sehr große Salzmengen (etwa 10 kg) benötigt werden. Da die Halbwertsdicke der γ-Quanten im Salz etwa 20 cm beträgt, ist den Geometrieverhältnissen (Anordnung des Salzes zum Zählrohr) besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei β-Messungen. Man kommt hier mit sehr geringen Substanzmengen aus und kann, da die Reichweite der β-Teilchen im Kaliumsalz nur etwa 0,4 cm beträgt, unendliche Schichtdicken anwenden. Wegen der geringen spezifischen Aktivität der Kaliumsalze muß man darauf achten, daß möglichst hohe Meßausbeuten erzielt werden. Bei Messungen an festen Proben erreicht man das mit Hilfe besonders großer Spezialzählrohre. Mit solchen Spezialgeräten läßt sich bei einer Meßdauer von 5 min eine Analysengenauigkeit von $\pm$ 0,5% erzielen. Die Tatsache, daß die gemessenen Impulszahlen über weite Bereiche streng proportional dem prozentualen Kaliumgehalt sind und Fremdsubstanzen selbst mit hohen Atom-

gewichten bei einem prozentualen Anteil von 50% diese Linearität nicht stören [10], unterstreicht den Vorteil solcher Messungen ganz besonders. Sehr wichtig ist die feinste Pulverisierung der Analysensubstanz, da ungleichmäßige Kornverteilung beträchtliche Intensitätsschwankungen zur Folge hat. Analysen von K-haltigen Lösungen mittels Eintauchzählrohren zeigten ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zwischen der Strahlenintensität und der Konzentration (bei nicht allzu großer Dichteänderung!). Arbeitet man mit Schichtdicken der Lösung, die über der Sättigungsschicht liegen, so stören Fremdsubstanzen mit hohem Atomgewicht die Impulsausbeute nicht, wenn die Dichte im Bereich von 1—1,1 liegt. Für Schichtdicken von 0,33 cm beträgt die Sättigung für die Kalium-β-Aktivität 98% (Zählrohrfenster 30 mg/cm^2). Bei sehr genauen Bestimmungen des Kaliumgehaltes müssen Beimischungen von Fremdsalzen, die größere Dichteschwankungen verursachen, berücksichtigt werden. Es können sich dann erhebliche Abweichungen in der Proportionalität zwischen gemessener Zählrate und Kaliumgehalt ergeben.

Natürliches Kalium besteht aus drei Isotopen:

^{39}K mit einem Anteil von 93,260%,
^{40}K mit einem Anteil von 0,011%,
^{41}K mit einem Anteil von 6,729%.

Von diesen drei Isotopen ist nur das Kalium-40 radioaktiv. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von $1{,}17 \cdot 10^9$ Jahren. Etwa 89% der Zerfallsprozesse führen unter β-Emission (Maximalenergie = 1,325 MeV) zum Calcium-40. Die übrigen 11% gehen durch K-Einfang in Argon-40 über. Dabei wird eine γ-Strahlung von 1,46 MeV emittiert (Zerfallsschema s. Anhang).

Da die Isotopenzusammensetzung des Kaliums unabhängig vom Fundort stets gleich ist, kann man die vom ^{40}K ausgesandte β-Strahlung zur quantitativen Bestimmung des Kaliumgehaltes von Kaliumsalzen oder kaliumhaltigen Lösungen benutzen. Solche Methoden sind für den Kalibergbau, die Zementindustrie und andere Kaliumsalze verarbeitende Industrien von Interesse. Sie eignen sich infolge der Einfachheit des radiometrischen Verfahrens für industrielle Schnellbestimmungen und sind, da das Verfahren auch unter Tage angewendet werden kann, den üblichen Methoden überlegen. Nach GÜBELI und STAMMBACHER [10] zeigen die Zählraten im Sättigungsbereich eine exponentielle Abhängigkeit von der Dichte der Lösung. Es gilt

$$z(c, \varrho) = f_1 c\, e^{-f_2 \varrho}$$

z = Zählrate;
c = Konzentration der Lösung;
ϱ = Dichte der Lösung;
$\left.\begin{matrix} f_1 \\ f_2 \end{matrix}\right\}$ = zählrohrabhängige Größen.

Wird der Logarithmus der Zählrate gegen die Dichte aufgetragen, so erhält man eine Gerade, aus deren Neigung man f_2 bestimmen kann.

Man kann dann f_1 mit Hilfe der obigen Gleichung ausrechnen, wenn die Zählrate einer Lösung bekannter Konzentration bestimmt ist.

29.1.3. *Zubehör*

100 g Kaliumchlorid p. a.
20 g Zinkacetat
10 Meßkolben (50 ml)
Meßpipetten (10, 15 und 30 ml)
10 Al-Meßschälchen
Reibschale
Bechergläser (50 ml)
komplette Meßanordnung

29.1.4. *Arbeitsanleitung*

29.1.4.1. *Kaliumbestimmung mit dem Flüssigkeitszählrohr*

a) Aufnahme einer Eichkurve: Man bereite eine bei 20 °C nahezu gesättigte Kaliumchloridlösung. Durch Verdünnen dieser Lösung werden 6—8 Lösungen verschiedenen K-Gehaltes hergestellt und im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Meßdauer ist so groß zu wählen, daß etwa 10000 Impulse je Lösung registriert werden! In einer Eichkurve werden die Ergebnisse graphisch dargestellt (Abszisse: KCl in Prozent; Ordinate: Zählrate z in $(10\ \text{min})^{-1}$. Es ist ratsam, die Messungen mit den stark verdünnten Lösungen zu beginnen (warum?). Man achte darauf, daß immer die gleiche Flüssigkeitsmenge eingefüllt wird. (Vgl. Versuch 22.4.) Nach jeder Messung muß der Nullwert (mit destilliertem Wasser) bestimmt werden! Ebenso soll vor jeder Messung das Zählrohr mit der zu messenden Lösung gut ausgespült werden.

b) Kaliumanalyse: Die verschiedenen Analysenlösungen werden, wie oben beschrieben, in das Flüssigkeitszählrohr gebracht und gemessen. Anhand der Zählrate läßt sich der Kaliumchloridgehalt (Gew.-%) der Analysenlösungen aus der Eichkurve ablesen.

c) Einfluß von fremdionigen Zusätzen auf die Zählrate: In je 30 ml einer 20%igen Kaliumchloridlösung werden 2, 4, 6, 8, 10 bzw. 12 g Zinkacetat gelöst und die einzelnen Lösungen im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Wegen der einfacheren Berechnung ist es ratsam, genau das doppelte Volumen einer Zählrohrfüllung vorzulegen. Infolge der leichten Hydrolyse des Zinkacetats kann ZnO ausfallen. Bei Zugabe von 1—2 Tropfen HCl und gelindem Erwärmen erhält man bald eine klare Lösung.
Die Ergebnisse sind graphisch darzustellen. Abszisse: Gramm Zinkacetat je Zählrohrfüllung (15 ml); Ordinate: Zählrate.

29.1.4.2. *Kaliumbestimmung in festen Salzen*

a) Eichkurve: Obwohl allgemein zur K-Bestimmung in Salzen Spezialzählrohre verwendet werden, lassen sich bei sehr guten Geometrieverhältnissen Salze mit relativ hohem Kaliumgehalt auch mit gewöhnlichen Glockenzählrohren analysieren.

Dazu stelle man 5—10 Mischungen verschiedener Zusammensetzung aus KCl und $Zn(ac)_2$ her. Diese werden fein pulverisiert und auf große Al-Meßschälchen gebracht. Gemessen wird mit unendlicher Schichtdicke, d. h., es müssen mindestens 0,4 g/cm^2 aufgebracht werden. Die ermittelten Zählraten werden gegen Gewichtsprozent KCl graphisch dargestellt. Es muß darauf geachtet werden, daß die Substanzen gut durchgemischt, fein pulverisiert und mit gleichmäßiger Schüttdichte aufgebracht werden.

b) Kaliumanalyse: Die zu analysierenden Kaliumsalze werden wie oben behandelt und unter völlig gleichen Bedingungen gemessen. Der KCl-Gehalt dieser Proben wird anhand der Zählraten aus der Eichkurve entnommen.

29.1.5. *Beispiel*

29.1.5.1. *Messungen mit dem Flüssigkeitszählrohr*

a) Durch Verdünnung einer 20%igen Kaliumchloridlösung wurden mehrere Vergleichslösungen hergestellt und die in Abb. 214 dargestellte Eichkurve in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten KCl, K und der Dichte aufgestellt.

z (10min)$^{-1}$
2000
1600
1200
800
400

Gew.-% KCl	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2
Dichte	1,135	1,120	1,107	1,095	1,080	1,068	1,054	1,041	1,026	1,012
Gew.-% K	10,48	9,43	8,38	7,34	6,29	5,24	4,19	3,14	2,10	1,05

Abb. 214 Eichkurve zur Kaliumanalyse in Lösung. Abhängigkeit der Zählrate von den Gewichtsprozenten KCl, dem K-Gehalt und der Dichte

b) Analysenbeispiel: Zwei Lösungen mit 15- bzw. 9%igem Kaliumchloridgehalt wurden radiometrisch analysiert.

Lösung 1:
$z = 1348$ (10 min)$^{-1}$ ≙ 14,9% KCl = 7,81% K; theor. Wert 7,86%.

Lösung 2:
$z = 833$ (10 min)$^{-1}$ ≙ 9,1% KCl = 4,76% K; theor. Wert 4,71%.

c) Zählrate in Abhängigkeit von Zinkacetatzusätzen: Wie auch Abb. 215 zeigt, besteht nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Zählrate vom Zinkacetatgehalt.

29.1.5.2. Analyse durch Aktivitätsmessungen an festen Kaliumsalzen. Es wurden verschiedene Kaliumchlorid-Zinkacetat-Mischungen hergestellt und in „unendlicher“ Schichtdicke mit einem Glockenzählrohr gemessen. Die Oberfläche der Präparate betrug 6,2 cm^2. Aus Abb. 216 ist eine lineare Abhängigkeit der Zählrate vom KCl-Gehalt zu erkennen.

Abb. 215
Zählrate einer 20%igen Kaliumchloridlösung in Abhängigkeit vom Zinkacetatgehalt

Abb. 216 Eichkurve zur KCl-Analyse in festen Proben
Kaliumchloridgehalt in Abhängigkeit von der Zählrate

29.1.5.3. Kaliumempfindlichkeit des Flüssigkeitszählrohres (Zählausbeute)

1 g natürliches Kalium enthält

$$\frac{6{,}02_5 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}011 \cdot 89}{39{,}1 \cdot 10^2 \cdot 10^2} = 1{,}508 \cdot 10^{18}\ {}^{40}\text{K-Atome},$$

die mit $t_{1/2} = 1{,}17 \cdot 10^9$ a durch β-Zerfall in ^{40}Ca übergehen. In einer Minute zerfallen davon

$$\frac{0{,}693 \cdot 1{,}508 \cdot 10^{18}}{1{,}17 \cdot 10^9 \cdot 5{,}25 \cdot 10^5} = 1{,}593 \cdot 10^3 = 1593 \text{ Atome/g K}.$$

Eine Zählrohrfüllung (17 ml) der 20%igen Kaliumchloridlösung enthält

$$17 \cdot 1{,}135 \cdot 0{,}2 \cdot \frac{39{,}1}{74{,}55} = 2{,}023 \text{ g Kalium}.$$

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 48 zusammengestellt.

Tabelle 48: Kaliumempfindlichkeit eines Flüssigkeitszählrohres in Abhängigkeit von der Konzentration

KCl Gew.-%	Kalium g	Zerfälle min^{-1}	Zählrate z min^{-1}	registrierte Aktivität %
20	2,02	3216	180	5,59
16	1,62	2579	146	5,66
12	1,21	1928	110	5,72
8	0,81	1289	72	5,60
4	0,40	636	38	5,97

Mit zunehmender Verdünnung wird das Verhältnis der absoluten Zerfälle zu den registrierten Zerfällen immer kleiner, d. h., die Ausbeute wird besser.

29.2. Bestimmung der Oberfläche von kristallinem Strontiumsulfat

29.2.1. Aufgabenstellung

Ermittlung der Oberfläche von 1 g frisch ausgefälltem $SrSO_4$ unter Verwendung von ^{90}Sr nach der Oberflächenaustauschmethode.

29.2.2. Grundlagen

Die Kenntnis der Oberflächen fester Substanzen ist für viele chemische Untersuchungen (Reaktionen in fester Phase, Kontaktsubstanzen, Katalysatoren usw.) von großer Bedeutung. Infolge der Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenbeschaffenheit von pulverförmigen Substanzen sind Oberflächenbestimmungen sehr schwierig bzw. ungenau. Neben der Vielzahl inaktiver Verfahren (z. B. die B-E-T-Methode) hat man auch zwei Bestimmungsmethoden mit radioaktiven Nukliden entwickelt: die Emanationsmethode und die Oberflächenaustausch-Reaktionsmethode [13]—[15]. Die Oberflächenbestimmung mit Hilfe der Isotopenaustauschreaktion führten PANETH und VORWERK [16] im Jahre 1922 ein. Sie bestimmten die Oberfläche von $PbSO_4$ mittels ThB, einem radioaktiven Bleiisotop. Wird ein Salz mit einer gesättigten Lösung desselben Salzes, die mit einem Radioelement markiert ist, geschüttelt, so erfolgt zunächst ein Austausch

zwischen den markierten Ionen der Lösung und denen der Kristalloberfläche. Durch Rekristallisation und Diffusion können die an der Oberfläche ausgetauschten Atome in das Innere der Kristalle gelangen. Erfolgt der Isotopenaustausch an der Kristalloberfläche sehr rasch, so daß die Diffusions- und Rekristallisationsvorgänge vernachlässigbar klein sind, so stellt sich ein Pseudoaustauschgleichgewicht ein. Dann ist das Verhältnis des Tracers an der Kristalloberfläche zum Tracer in Lösung gleich dem Verhältnis der Gesamtsubstanz in der Oberfläche zu der in Lösung.

Für den Fall $PbSO_4 + ThB$ gilt die Gleichung:

$$\frac{\text{ThB in der Oberfläche}}{\text{ThB in der Lösung}} = \frac{\text{Pb in der Oberfläche}}{\text{Pb in der Lösung}}. \tag{29.1}$$

Ist die Gesamtaktivität des ThB bekannt, so läßt sich das ThB in der Lösung durch Aktivitätsmessung bestimmen und der Anteil in der Kristalloberfläche berechnen. Wenn der Bleigehalt der Lösung bekannt ist, kann auch der Bleigehalt der Kristalloberfläche berechnet werden. Aus den erhaltenen Werten kann die Oberfläche eines Niederschlages ermittelt werden.

Neben dieser „direkten Methode", bei der immer ein isotopes Radionuklid eingesetzt wird, läßt sich die Oberfläche von kristallinen Niederschlägen auch nach der „indirekten radioaktiven Methode" [16], [17] bestimmen. Mit nichtisotopen Radionukliden tritt wie oben ein Austausch ein. Bedingung ist allerdings, daß das aktive Salz mit den zu untersuchenden Kristallen isomorph ist. So sind z. B. $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ und $RaSO_4$ isomorph, d. h., zur Oberflächenbestimmung von $SrSO_4$ bzw. $BaSO_4$ können ThB oder Ra als Leitisotope Verwendung finden [18].

Für den Austausch $SrSO_4 \rightleftarrows Pb^{2+}$ gilt die Beziehung:

$$SrSO_{4(\text{Oberfl.})} + Pb^{2+}{}_{(\text{Lösung})} \rightleftarrows PbSO_{4(\text{Oberfl.})} + Sr^{2+}{}_{(\text{Lösung})}$$

ferner gilt:

$$\frac{\text{Pb in der Oberfläche}}{\text{Pb in der Lösung}} = K\frac{\text{Sr in der Oberfläche}}{\text{Sr in der Lösung}} \tag{29.2}$$

K = konst = Verhältnis der Löslichkeitskonstanten der beiden Sulfate.

In der Gleichung tritt noch eine systemabhängige Konstante auf. Bei genauen Messungen, sowohl nach der direkten wie nach der indirekten Methode, müssen noch Korrektionsfaktoren eingeführt werden, die Adsorptionsvorgänge [19], Austauschgeschwindigkeit [20], Art der Markierung [21], Alter des kristallinen Niederschlages [22], [23], Temperatur, radioaktive Folgeprodukte usw. berücksichtigen. Wird ^{90}Sr zur direkten Oberflächenbestimmung von $SrSO_4$ verwendet, so muß die Aktivität des radioaktiven Folgeproduktes berücksichtigt werden:

$$^{90}Sr \xrightarrow[27{,}7\,a]{\beta} {}^{90}Y \xrightarrow[64{,}03\,h]{\beta} {}^{90}Zr\ (\text{stabil}).$$

^{90}Y bildet sich in einem frisch abgetrennten Sr-Präparat sehr schnell nach, so daß die Zählraten korrigiert werden müssen. Im allgemeinen beträgt die adsorbierte ^{90}Sr-Menge

$$^{90}Sr\ (\%\ \text{adsorbiert}) = \frac{\text{min}^{-1}\ \text{des adsorbierten}\ ^{90}Sr}{\text{min}^{-1}\ \text{der}\ ^{90}Sr\text{-Ausgangslösung}} \cdot 100\%. \tag{29.3}$$

Nach SINGLETON und SPINKS [24] gilt die korrigierte Beziehung

$$^{90}\text{Sr}\ (\%\ \text{adsorbiert}) = 100 - F_2\left[\frac{100R}{F_3} - k\left(\frac{100}{F_1} - 100\right)\right]\% \qquad (29.4)$$

F_1 = Korrektionsfaktor für die Zeit zwischen ^{90}Sr-Abtrennung bis Zentrifugation t_1;

F_2 = Korrektionsfaktor für die Zeit zwischen Zentrifugation und Meßbeginn t_2;

F_3 = Korrektionsfaktor für die Zeit zwischen ^{90}Sr-Abtrennung und Meßbeginn t_3;

k = Faktor, der sich aus der Tatsache ergibt, daß ein Teil der Yttrium-90-Aktivität an den Kristallen adsorbiert wird; er soll im Versuch 0,96 betragen;

$$R = \frac{\text{Restaktivität der Lösung (min}^{-1})}{\text{Aktivität der Originallösung (min}^{-1})}.$$

Hat man auf diese Weise die an der $SrSO_4$-Oberfläche adsorbierten Strontium-90-Anteile in Prozent berechnet, so läßt sich das an der Oberfläche von 1 g $SrSO_4$ befindliche Strontium (in g) folgendermaßen ermitteln:

$$\text{g Sr pro g SrSO}_{4(\text{Oberfl.})} = \frac{\%\ ^{90}\text{Sr adsorbiert}}{100\% - \%\ ^{90}\text{Sr ads.}} \cdot \frac{\text{g Sr in Lösung}}{\text{g SrSO}_4\text{-Niederschlag}}. \qquad (29.5)$$

Die Zahl der Strontiumatome bzw. der Strontiumsulfatmoleküle an der $SrSO_4$-Oberfläche ist dann:

$$\text{Sr-Atome pro g SrSO}_{4(\text{Oberfl.})} = \frac{\text{g Sr pro g SrSO}_{4(\text{Oberfl.})}}{\text{Atomgewicht des Sr} \cdot L_N} \qquad (29.6)$$

L_N = Loschmidtsche Zahl.

Von einem $SrSO_4$-Molekül wird folgendes Volumen eingenommen:

$$\frac{\text{Mol-Gewicht SrSO}_4}{\text{Spez. Gewicht} \cdot L_N} = \frac{183{,}69}{3{,}96 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}} = 77 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3.$$

Die effektive Moleküloberfläche beträgt dann (bei Annahme eines Raumgitters)

$$(77 \cdot 10^{-24})^{2/3} = 18{,}1 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

Für 1 g $SrSO_4$ ist schließlich die effektive Oberfläche:

$$\text{Anzahl der Sr-Atome pro g SrSO}_{4(\text{Oberfl.})} \cdot 18{,}1 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2. \qquad (29.7)$$

29.2.3. Zubehör

$SrCl_2$-Lösung (3 m)
$Sr(NO_3)_2$
verdünnte H_2SO_4 (8 n)
^{90}Sr-Lösung

Yttriumchlorid
10%ige Na_2CO_3-Lösung
Eisessig
Thermostat
Rührmotor mit Rührer
250-ml-Kolben
Weithalsflasche (250 ml)
Pipetten (2, 5, 15 ml)
Bechergläser (15 ml)
Glasfiltertiegel G 4
Zentrifuge
Al-Meßschälchen
Infrarotlampe
komplette Meßanordnung

29.2.4. Arbeitsanleitung

29.2.4.1. Herstellung der Lösungen. Die verwendeten Lösungen und Salze sollen für jeden Versuch immer frisch hergestellt werden.

Strontiumsulfat: 20 g Strontiumchlorid (p. a.) werden in 200 ml destilliertem Wasser gelöst. Man rührt die Lösung und gibt langsam (zuerst tropfenweise) 50 ml 8 n Schwefelsäure zu. Die Oberfläche hängt sehr von der Kristallgröße und damit von den Fällungsbedingungen ab! Wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abdekantiert. Es muß noch 5—6mal mit etwa 120 ml destilliertem Wasser gewaschen werden (10—20 min rühren). Der gewaschene Niederschlag wird in eine 200-ml-Weithalsflasche gegeben und auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Bei Probenentnahme wird diese Lösung mit einem Rührwerk gut gerührt (Suspension) und während des Rührens mit einer Pipette (5 ml) ein Teil schnell abpipettiert. Zur Bestimmung des $SrSO_4$-Gehaltes der Suspension werden zweimal 5 ml abpipettiert, in G4-Glasfiltertiegel gegeben und bei 120 °C getrocknet und gewogen.

Gesättigte Strontiumsulfatlösung: Etwa 15 ml der $SrSO_4$-Suspension werden in einem 500-ml-Kolben mit 300—400 ml Aqua dest. etwa 1 Tag bei konstanter Temperatur von 25 °C gerührt. Wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat (1 bis 3 Stunden), kann die überstehende Lösung abgesaugt und verwendet werden.
Die Löslichkeit von $SrSO_4$ in Wasser bei 25 °C beträgt 118 mg/l.

^{90}Sr-Lösung: Vor jedem Versuch muß die ^{90}Y-Aktivität vom ^{90}Sr abgetrennt werden. Dazu gibt man etwa 5 μCi ^{90}Sr/^{90}Y in ein kleines Zentrifugenglas (5 ml). Nachdem noch 0,5 mg Yttriumchlorid und 0,5 mg Strontiumchlorid als Träger zugegeben sind, wird die Lösung auf 0,5 — 1 ml aufgefüllt. Mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure wird $SrSO_4$ ausgefällt, 15 min in der Wärme gerührt, abzentrifugiert und zweimal mit kaltem Wasser gewaschen. Nachdem man den Niederschlag 10 min mit 0,25 ml heißer (90 °C) 10%iger Natriumkarbonatlösung behandelt und mit warmem Wasser gewaschen hat, löst man den Niederschlag

in 2—3 Tropfen verdünnter heißer Essigsäure. Diese Strontiumacetatlösung wird zur Oberflächenbestimmung verwendet (Zeitpunkt der Trennung $t = 0$ notieren!).

Korrektur der Zählraten: Da während der Versuchsdauer eine bestimmte ^{90}Y-Aktivität nachgebildet wird, müssen die während des Versuches ermittelten Zählraten in Abhängigkeit von der Zeit nach erfolgter ^{90}Sr/^{90}Y-Trennung korrigiert werden. Dazu trennt man von etwa 1 µCi ^{90}Sr die Tochteraktivität, wie oben beschrieben, ab. 1—2 Tropfen dieser Sr-Acetatlösung bringt man auf ein V2A-Meßschälchen, dampft mit einer UR-Lampe zur Trockne ein und verfolgt den Aktivitätsanstieg etwa 4—10 Stunden. Die Zählraten werden graphisch (Aktivität gegen Zeit) dargestellt. Man extrapoliert auf den Zeitpunkt $t = 0$ und bestimmt die Korrektionsfaktoren F:

$$\frac{z_{(t=0)}}{z_{(t)}} = F.$$

29.2.4.2. Durchführung des Versuches: Zu 20 ml der gesättigten $SrSO_4$-Lösung gibt man 2—3 Tropfen der frisch vom ^{90}Y abgetrennten ^{90}Sr-Aktivität und mischt gut durch. 2 ml davon werden abpipettiert und auf einem Al- bzw. V2A-Präparateschälchen zur Bestimmung der ^{90}Sr-Aktivität der Originallösung eingedampft. 15 ml dieser Lösung werden in einem 50-ml-Zentrifugenglas mit 5 ml der $SrSO_4$-Suspension etwa 10 min geschüttelt oder gerührt. Man zentrifugiert und bringt 2 ml der überstehenden Lösung auf ein Präparateschälchen. Von beiden Präparaten werden die Zählraten ermittelt. Die Zeitpunkte der Sr/Y-Trennung, Zentrifugation und Messung sind genau zu registrieren. Man ermittelt die Korrektionsfaktoren und berechnet die Oberfläche des $SrSO_4$-Niederschlages. Die Aktivitätsmessungen können auch mit Flüssigkeitszählrohren ausgeführt werden.

29.2.5. Beispiel

^{90}Y-Anstieg im ^{90}Sr siehe Abb. 217.

Abb. 217 Aktivitätsanstieg eines frisch abgetrennten Strontium-90-Präparates in Abhängigkeit von der Zeit

Meßergebnisse:
Zählrate von 2 ml Originallösung: $z_1 = 8054 \text{ min}^{-1}$
Zählrate von 2 ml nach Austausch: $z_2 = 3179 \text{ min}^{-1}$
Faktoren (aus Abb. 217):

$$t_1 = 1{,}5 \text{ h}; \; F_1 = 0{,}965$$
$$t_2 = 1{,}0 \text{ h}; \; F_2 = 0{,}976$$
$$t_3 = 2{,}5 \text{ h}; \; F_3 = 0{,}952$$

Korrektion von z_1 (weil 15 ml der Originallösung mit 5 ml der Suspension verdünnt wurden; $F = 0{,}75$) $z_1 = 0{,}75 \cdot 8054 = 6040 \text{ min}^{-1}$

$$R = 0{,}526.$$

Nach Gleichung (29.4) ergibt sich

$$^{90}\text{Sr adsorbiert} = 49{,}43\%.$$

20 ml gesättigte $SrSO_4$-Lösung enthalten

$$\frac{20}{1000} \cdot 0{,}118 \cdot \frac{87{,}63}{183{,}69} = 11{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ g Sr}.$$

Die wäßrige Suspension enthielt 0,878 g kristallines $SrSO_4$/5 ml. Nach (29.5) berechnet sich der Sr-Gehalt pro g $SrSO_4$-Oberfläche zu:

$$\frac{49{,}43}{100 - 49{,}43} \cdot \frac{11{,}1 \cdot 10^{-4}}{0{,}878} = 12{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ g}.$$

Das sind (nach Gleichung (29.6)) $8{,}52 \cdot 10^{18}$ Sr-Atome/g $SrSO_4$ der Oberfläche. Somit beträgt die effektive Oberfläche (29.7)

$$8{,}52 \cdot 10^{18} \cdot 18{,}1 \cdot 10^{-16} = 15\,421 \text{ cm}^2.$$

Literatur

[1] CAMPBELL, N. R., and A. WOOD: Proc. Cambridge Soc. **14** (1906) 15.
[2] LEVIN, M.: Physik. Z. **9** (1908) 248.
[3] ELSTER, J., und H. GEITEL: Physik. Z. **11** (1910) 275.
[4] THIRRING, H.: Physik. Z. **14** (1913) 406.
[5] KOHLHÖRSTER, W.: Naturwissenschaften **16** (1928) 28.
[6] SCHEEL, K. E.: Angew. Chem. **66** (1954) 102.
[7] GÜBELI, O., und K. STAMMBACHER: Helv. chim. Acta **34** (1951) 1245.
[8] RUSSEL, O. J.: Brit. J. appl. Physics **3** (1952) 47.
[9] GANDIN, A. M., and J. H. PANNEL: Analytic. Chem. **20** (1948) 1154.
[10] FRIEDMANN, H.: Engng. Mining J. **152** (1951) 90.
[11] DRESLA, H.: Z. analyt. Chem. **144** (1955) 81.

[12] BARNES, R. B., and D. J. SALLEY: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **15** (1943) 4.
[13] SCHÖNFELD, T., und E. BRODA: Atompraxis, Heft 3 (1957) 17.
[14] ZIMEN, K.: Z. physik. Chem. **192** (1943) 1.
[15] ZIMEN, K.: Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. **A 21**, No. 17 (1946).
[16] PANETH, F., und W. VORWERK: Z. physik. Chem. **101** (1922) 445.
[17] PANETH, F., and W. THIMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1215.
PANETH, F.: Radioelements as indicators. New York—London 1928.
[18] SIEGEL, J. M.: J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 2411.
[19] KOLTHOFF, I., and E. EGGERTSEN: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 2125.
[20] IMRE, L.: Kolloid-Z. **99** (1942) 147.
[21] STOW, R., and J. SPINKS: J. chem. Physics **17** (1949) 744.
[22] IMRE, L.: Kolloid-Z. **106** (1944) 39.
[23] LANGER, A.: J. chem. Physics **11** (1943) 11.
[24] SINGLETON, R. H., and J. W. T. SPINKS: Canad. J. Res. **27 B** (1949) 239.

VIII. KAPITEL
KOHLENSTOFF-14 UND TRITIUM

30. GRUPPE
MARKIERUNGSSYNTHESEN MIT KOHLENSTOFF-14

Einführung [1]—[6]

Die Verwendung von radioaktiven Nukliden zur Lösung wissenschaftlicher und technischer Probleme ist seit der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch I. und F. JOLIOT-CURIE im Jahre 1934 und besonders durch die Inbetriebnahme von Kernreaktoren eine unentbehrliche Untersuchungsmethode geworden. Für das Studium organisch-chemischer Reaktionsmechanismen, analytischer, medizinischer oder biologischer Probleme werden in der Hauptsache die Radionuklide ^{3}H, ^{14}C, ^{32}P, ^{35}S und ^{131}J eingesetzt. Während vom Wasserstoff neben ^{1}H, ^{2}H nur ein radioaktives Nuklid, das Tritium ^{3}H (im weiteren mit T bezeichnet) bekannt ist, kennt man 6 Kohlenstoffisotope (^{10}C bis ^{15}C), von denen ^{10}C, ^{11}C, ^{14}C und ^{15}C radioaktiv sind. Infolge der sehr kleinen Halbwertszeiten (Tabelle 49) ist für längere Untersuchungen nur das ^{14}C-Nuklid brauchbar. Neben T und ^{14}C haben ^{32}P, ^{35}S und ^{131}J nur in speziellen Fällen Bedeutung; sie werden bei unseren Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Tabelle 49: Halbwertszeit und Strahlung der radioaktiven Kohlenstoffisotope

Nuklid	Darstellung	$t_{1/2}$	Strahlung	$E_{\beta max}$ MeV
^{10}C	$^{10}B(p,n)\ ^{10}C$	19,1 s	β^+	2,2
^{11}C	$^{10}B(d, n)\ ^{11}C$	20,4 min	β^+, K	0,98
^{14}C	$^{14}N(n, p)\ ^{14}C$	5760 a	β^-	0,155
^{15}C	$^{14}C(d, p)\ ^{15}C$	2,3 s	β^-	9,5

Auch der Kohlenstoff-11 ist nur bedingt einzusetzen. Seine Verwendung beschränkt sich auf kurzzeitige Untersuchungen unmittelbar am Erzeugungsort. Obwohl dieses Nuklid für bestimmte Untersuchungen an Mensch und Tier wegen seiner Kurzlebigkeit und dem damit verbundenen raschen Abklingen im Organismus sowie durch seine guten Nachweismöglichkeiten sehr geeignet ist, bleibt seine Verwendung aus den oben erwähnten Gründen beschränkt. Die Bedeutung des Radiokohlenstoffes ist gegenwärtig auf vielen Wissenschaftsgebieten groß und im raschen Anstieg begriffen. Man braucht nur an die biologisch-medizinischen Probleme, die Erforschung des Stoffwechsels, den Auf- und Abbau von Aminosäuren, Kohlehydraten, Fetten im Körper usw. zu denken. Mit Radiokohlenstoff

konnten große Fortschritte bei der Aufklärung der Photosynthese erzielt werden. Auch dem organischen Chemiker ist ein Mittel in die Hand gegeben, durch Strahlenmessungen Reaktionsmechanismen auf oft sehr einfachem Wege aufzuklären oder Konstitutionsfragen zu lösen [7], [8].

Kohlenstoff-14 gehört wie Tritium zu den weniger gefährlichen Nukliden der Radiotoxizitätsgruppe IV. Die sehr energiearme β-Strahlung wird schon von dünnen Glaswänden restlos absorbiert, so daß auch bei höheren Aktivitäten keine Strahlengefahr (von außen) besteht und keine Abschirmmaßnahmen erforderlich sind. Es muß aber darauf geachtet werden, daß kein Radiokohlenstoff inkorporiert wird, da sich die Möglichkeit der Akkumulation im Körper ergibt und so Strahlenschäden entstehen können (vgl. Einführung).

Die Markierung C-haltiger Verbindungen mit ^{14}C kann auf folgenden Wegen erfolgen:

1. Synthese durch Beschuß mit ^{14}C-Ionen
2. Synthese durch Beschuß mit Neutronen
3. ^{12}C-^{14}C-Austauschreaktionen
4. biologische Verfahren
5. Markierung durch chemische Synthese.

Die ersten drei Verfahren haben — von Ausnahmen abgesehen — bisher nur wissenschaftliche Bedeutung erlangt.

Weit verbreitet sind biologische Verfahren, die besonders zur Herstellung sonst schwer zugänglicher Substanzen, wie markierte Naturstoffe, angewandt werden [9], [10]. Solche Synthesen erfolgen z. B. in der Weise, daß man Pflanzen in einer $^{14}CO_2$-Atmosphäre wachsen läßt und die gebildeten markierten Substanzen durch Extraktion aus dem Pflanzenmaterial isoliert. Werden dem Nährboden bestimmter Mikroorganismen ^{14}C-haltige Stoffe zugesetzt, so kann man aus den Stoffwechselprodukten andere markierte Substanzen gewinnen. In solchen Fällen ist die Markierung meist unspezifisch. Die meisten ^{14}C-Markierungssynthesen werden nach chemischen Verfahren ausgeführt. Dabei wird grundsätzlich vom $Ba^{14}CO_3$ bzw. $^{14}CO_2$ ausgegangen. Daraus lassen sich eine Reihe von Schlüsselverbindungen wie $K^{14}CN$, ^{14}CO, $^{14}C_2H_2$, $^{14}CH_4$ (s. Abb. 218) — mit denen praktisch alle Markierungssynthesen durchgeführt werden können — herstellen.

$Ba^{14}CO_3$ Bariumcarbonat-^{14}C

$Ba^{14}CN_2$ Barium-cyanamid-^{14}C → $^{14}CO(NH_2)_2$ Harnstoff-^{14}C

$H^{14}C{\equiv}^{14}CH$ Azetylen-$^{14}C_{(2)}$

$K^{14}CN$ Kaliumcyanid-^{14}C

$^{14}CO_2$ Kohlendioxid-^{14}C

$H^{14}CHO$ Formaldehyd-^{14}C

$NaH^{14}CO_3$ Natriumbicarbonat-^{14}C → $H^{14}COOH$ Ameisensäure-^{14}C

^{14}CO Kohlenoxid-^{14}C → $^{14}COCl_2$ Phosgen-^{14}C

$R-^{14}COOH$ Carbonsäuren-$^{14}COOH$ → $R-^{14}CH_2OH$ Alkohole-1-^{14}C

$^{14}CH_3OH$ Methanol-^{14}C → $^{14}CH_3J$ Methyljodid-^{14}C

Abb. 218 Einige Schlüsselverbindungen, die aus $Ba^{14}CO_3$ hergestellt werden können

30.1. $Ba^{14}CO_3$-Verdünnung

30.1.1. Aufgabenstellung

Aus einem Bariumkarbonatpräparat von hoher spezifischer Aktivität ist durch Umfällen in einem Vakuumsystem Bariumkarbonat mit geringer spezifischer Aktivität herzustellen.

30.1.2. Grundlagen

Kohlenstoff-14 wird meist in Form von $Ba^{14}CO_3$ geliefert. Die spezifische Aktivität solcher Präparate kann mehr als 5 mCi/mg $BaCO_3$ betragen. Für viele Untersuchungen kommt man bereits mit wenigen Mikrocurie aus. Deshalb ist man oft gezwungen, Präparate mit hoher spezifischer Aktivität mit inaktivem Karbonat zu verdünnen. Da die Aktivität vollkommen homogen verteilt sein muß, sind mechanische Verdünnungen, z. B. durch Mischen von Salzen, nicht ausreichend. Das CO_2 muß als Gas in Freiheit gesetzt, in alkalischer Lösung absorbiert und mit $BaCl_2$ wieder als $BaCO_3$ ausgefällt werden. Nur so ist eine völlig homogene Verteilung der ^{14}C-Aktivität im Salz zu erreichen. Um Aktivitätsverluste durch Entweichen von CO_2 usw. auszuschalten und quantitative Umsetzungen zu erhalten, sind „Verdünnungsapparaturen" entwickelt worden. Durch diesen Versuch soll dem Anfänger die in der Praxis häufig vorkommende Arbeitstechnik der $BaCO_3$-Verdünnung nähergebracht werden.

30.1.3. Zubehör

Verdünnungsapparatur
Fritte mit Zubehör
Wägegläschen
Bechergläser
Stickstoffbombe
Bariumkarbonat p. a. (inaktiv)
Bariumkarbonat (radioaktiv)
1 n Natronlauge (karbonatfrei)
1 n $BaCl_2$-Lösung
verdünnte Salzsäure (1:10)
5 n NH_4Cl-Lösung

30.1.4. Arbeitsanleitung

Eine abgewogene Menge $Ba^{14}CO_3$ hoher spezifischer Aktivität wird mit der zur Verdünnung notwendigen Menge $BaCO_3$ in den Kolben I der Apparatur (Abb. 219)

gebracht. Mit 25 ml destilliertem Wasser spült man die Innenwand des Kolbens I gut ab und setzt, nachdem 50 ml 1 n Natronlauge in den Absorptionskolben II gefüllt sind, die Apparatur zusammen. Über Hahn 1 wird die Apparatur evakuiert, wobei die Hähne 2 und 3 offen, alle anderen geschlossen sind. Man schließt den

Abb. 219 Apparatur zur „Verdünnung" von $Ba^{14}CO_3$

Hahn 1 wieder und läßt durch Öffnen des Hahnes 6 langsam verdünnte Salzsäure (1:10) in den Kolben I fließen. Wenn alles $BaCO_3$ gelöst ist und die CO_2-Entwicklung aufgehört hat, wird durch Hahn 4 langsam (1 Blase/s) Stickstoff eingelassen, bis in der Apparatur Normaldruck erreicht ist. Es muß darauf geachtet werden, daß die Apparatur vakuumdicht ist, da sonst Überdruck, Zurücksteigen und Ineinanderlaufen der Flüssigkeiten den Reaktionsablauf stören können. Wenn im System der Druckausgleich erfolgt ist, öffnet man Hahn 1 und läßt etwa 20 min einen sehr langsamen N_2-Strom durch die Anordnung fließen. Anschließend spült man die Lösung des Kolbens II sorgfältig in ein Becherglas. Nun werden äquimolare Mengen (bezogen auf die vorgelegte Natronlauge) einer 5 n NH_4Cl-Lösung zugegeben und das Karbonat mit $BaCl_2$-Lösung bei 85 °C als $BaCO_3$ gefällt.

Man filtriert, wäscht mit wenig Ammoniumchloridlösung und trocknet den Niederschlag bei 90 °C. Das so gewonnene Bariumkarbonat kann zur Bestimmung der ^{14}C-Selbstabsorptionskurve und der Selbstabsorptionsfaktoren verwendet werden.

Anmerkung:

a) Solche Verdünnungen lassen sich auch in der Syntheseapparatur (Abb. 221) durchführen. Dazu bringt man das $Ba^{14}CO_3$ in den Kolben *k* und die Natronlauge in *q*. Durch ein Kältebad wird die Natronlauge eingefroren, die Apparatur evakuiert und das $^{14}CO_2$ entwickelt. *q* wird erwärmt und gerührt, bis alles CO_2 absorbiert ist. Die $BaCO_3$-Fällung erfolgt im gleichen Kolben über *r*.

b) Bei etwas Übung kann das CO_2 direkt in Barytlauge geleitet und quantitativ ausgefällt werden.

30.2. Darstellung von Kaliumcyanid-^{14}C aus Bariumkarbonat-^{14}C

30.2.1. Aufgabenstellung

Es ist $Ba^{14}CO_3$ in Gegenwart von Kalium und NH_4Cl in einem geschlossenen Rohr zu Cyanid zu reduzieren. Die Cyanwasserstoffsäure wird (nach Ansäuern) in alkoholischer Kaliummethylatlösung absorbiert.

30.2.2. Grundlagen

Cyanide bzw. HCN sind wichtige Grundverbindungen zur Synthese radioaktiv markierter organischer Verbindungen wie Nitrile, Cyanhydrine, Amine, Amino-, Carbon- und Oxycarbonsäuren. In der Literatur ist eine Vielzahl von Verfahren zur Cyanidherstellung beschrieben worden. So läßt sich Cyanid-^{14}C durch reduktive Spaltung von Nitrilen oder aus Ameisensäure-^{14}C darstellen. Besonderes Interesse haben die Isotopenaustauschverfahren zwischen KCN und $Ba^{14}CO_3$ gefunden, nach denen man auch Grammengen umsetzen kann [11]. Die meisten und wohl noch gebräuchlichsten Verfahren gehen von Karbonaten aus. Diese werden in Gegenwart von Ammoniumsalzen mit Alkalimetallen oder auch Zink, Magnesium usw. reduziert. Die Umsetzungen können im geschlossenen Rohr oder in offenen Apparaturen erfolgen, da die Reaktionsprodukte nicht flüchtig sind.

Aus dem Reaktionsgemisch wird durch Ansäuern z. B. mit Phosphorsäure $H^{14}CN$ entwickelt und in alkalischer Lösung absorbiert. Als Absorptionslösung verwendet man Alkaliäthylatlösungen, wodurch die in wäßriger Lösung eintretende Hydrolyse vermieden wird.

30.2.3. Zubehör

$Ba^{14}CO_3$
NH_4Cl
Kalium
Methanol
85%ige H_3PO_4
P_2O_5 auf Bimsstein
Kaliummethylatlösung (ca. 0,2 n)
0,1 n $AgNO_3$-Lösung
Bombenrohr
Destillationsapparatur

30.2.4. Arbeitsanleitung (siehe auch [5])

200 mg $Ba^{14}CO_3$ und 100 mg NH_4Cl werden in das Bombenrohr gegeben und in N_2-Atmosphäre 800 mg Kalium zugegeben, erwärmt (bis zum Schmelzpunkt des K) und alles gut durchmischt. Das Rohr wird evakuiert, abgeschmolzen und eine Stunde auf 640 °C erhitzt. Das erkaltete Rohr wird mit einem Gebläse an der Spitze erwärmt, der Überdruck abgelassen und die Spitze kurz über dem Schliff abgesprengt. Überschüssiges K wird mit Methanol (tropfenweise zugeben) umgesetzt und mit 10 ml H_2O verdünnt. Nun wird die in Abb. 220 skizzierte

N_2
I
II
III
IV
V

Abb. 220 Umsetzungsapparatur zur $K^{14}CN$-Herstellung
I Bombenrohr, II Trockenrohr, III und IV HCN-Absorptionsgefäße, V Blasenzähler

Apparatur zusammengestellt, in den Tropftrichter 10 ml H_2O und 3 ml 85%ige H_3PO_4 sowie in die Vorlagen je 5 ml Kaliummethylatlösung gegeben. Die Vorlagen kühlt man auf —10 °C ab und läßt einen mäßigen Stickstoffstrom durch die Apparatur fließen (2—3 Blasen/s). Kolben I wird im Wasserbad auf 60 bis

70° erwärmt. Nach 5 Stunden wird die Destillation beendet, die Vorlagen werden im N_2-Strom auf 60 °C erwärmt und der Alkohol abgedunstet. Durch Titration eines aliquoten Teiles mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung kann die Ausbeute bestimmt werden. Durchschnittliche Ausbeute, auf $Ba^{14}CO_3$ bezogen, ca. 90%.

30.3. Synthese ^{14}C-markierter organischer Säuren

30.3.1. Aufgabenstellung

Synthese verschiedener Carbonsäuren nach der Grignard-Methode. Man stelle an der Carboxylgruppe ^{14}C-markierte Essigsäure, Phenylessigsäure oder Benzoesäure her und bestimme die Ausbeute.

30.3.2. Grundlagen

Im Rahmen der Anwendung des radioaktiven Kohlenstoffs kommt den Markierungssynthesen nach chemischen Verfahren eine besondere Bedeutung zu. Prinzipiell besteht kein Unterschied zwischen den Herstellungsverfahren von markierten und nichtmarkierten Verbindungen. Dennoch müssen beim Arbeiten mit radioaktivem Kohlenstoff einige Besonderheiten berücksichtigt werden, die oft ganz neue Methoden erfordern [12]. Als ein einfaches, aber typisches Beispiel dafür wollen wir die Markierung von Essigsäure betrachten:

1. Essigsäure-1-^{14}C

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} {}^{14}CO_4 \xrightarrow{CH_3MgBr} CH_3{}^{14}COOH.$$

2. Essigsäure-2-^{14}C

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} {}^{14}CO_2 \xrightarrow[Kat.]{H_2} {}^{14}CH_3OH \xrightarrow{PJ_3} {}^{14}CH_3J$$

$${}^{14}CH_3J \xrightarrow{KCN} {}^{14}CH_3CN \xrightarrow{Hydrolyse} {}^{14}CH_3COOH.$$

3. Essigsäure-1,2-^{14}C

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow[Mg]{} Ba^{14}C_2 \xrightarrow{H_2O} {}^{14}C_2H_2 \xrightarrow[Kat.]{H_2O} {}^{14}CH_3{}^{14}CHO$$

$${}^{14}CH_3{}^{14}CHO \xrightarrow{Oxyd.} {}^{14}CH_3{}^{14}COOH.$$

Der Preis für Kohlenstoff-14-Verbindungen ist hoch. Schon das kann bei seiner Verarbeitung entscheidend sein. Zunächst sollen nur solche Reaktionen durchgeführt werden, die gute Ausbeuten liefern und bei denen möglichst keine Nebenprodukte entstehen. Da man allgemein die Ausbeute auf die umgesetzten Aktivitäten bezieht, muß besonders bei vielstufigen Synthesen die Synthese so durchgeführt werden, daß der Kohlenstoff-14 so spät wie möglich eingeführt wird. Auf diese Weise können größere Aktivitätsverluste vermieden und die Verseuchungs-

gefahren und radioaktiven Abfälle gering gehalten werden. Das hat zur Folge, daß sich im Gang einer Synthese oft ganz andere Reaktionswege ergeben. In vielen Fällen werden nur sehr geringe Substanzmengen mit hoher spezifischer Aktivität benötigt. Man geht deshalb immer mehr zu solchen Apparaturen über, die auch Arbeiten im Mikromaßstab zulassen. Entsprechend diesen und anderen Forderungen hat sich speziell für Umsetzungen mit Radiokohlenstoff eine ganz neue Vakuumarbeitstechnik entwickelt. Sie erlaubt ein sauberes und verlustloses Arbeiten in völlig geschlossenen Systemen [13].

Im wesentlichen werden an der Carboxylgruppe ^{14}C-markierte Säuren auf zwei Wegen hergestellt.

Man kann von einer reaktionsfähigen Halogenverbindung durch Umsetzung mit $K^{14}CN$ zum Nitril und anschließender Verseifung oder mittels einer Grignard-Synthese zur gewünschten Carbonsäure gelangen.

Bei der Carbonsäuresynthese nach Grignard können neben der gewünschten Reaktion

$$R - MgJ + {}^{14}CO_2 \rightarrow R - {}^{14}CO_2MgJ \xrightarrow{H_2O} R^{14}CO_2H + MgJ_2 + Mg(OH)_2$$

noch weitere Nebenreaktionen eintreten, bei denen Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe entstehen. Die bereits gebildeten Säuren reagieren z. B. mit überschüssigem Alkylmagnesiumhalogenid in folgender Weise weiter:

$$R - {}^{14}CO_2MgJ + R - MgJ \rightarrow R_2{}^{14}C(OMgJ)_2 \rightarrow R_2 - {}^{14}CO + MgO + MgJ_2,$$

$$R_2{}^{14}C(OMgJ)_2 + R - MgJ \rightarrow R_3{}^{14}COMgJ \rightarrow R_3{}^{14}COH + MgJ_2 + MgO.$$

Durch Einwirkung von Sauerstoff auf die organische Magnesiumhalogenidverbindung können Alkohole gebildet werden:

$$RMgJ + O_2 \rightarrow R - OMgJ \rightarrow ROH + MgJ_2.$$

Man muß solche Nebenreaktionen weitgehend unterdrücken und versuchen, das gesamte $^{14}CO_2$ zur gewünschten Verbindung umzusetzen. Das wird zunächst dadurch erreicht, daß man in Vakuumsystemen unter Ausschluß von Sauerstoff arbeitet und die Reaktion bei tiefen Temperaturen in sehr verdünnten Lösungen ablaufen läßt. Weiterhin werden, entgegen den normalen Arbeitsmethoden, bei denen einer der Reaktionsteilnehmer im Überschuß vorhanden ist, stöchiometrische Mengen der Reaktionspartner eingesetzt. Es soll noch bemerkt werden, daß hinsichtlich der Markierung eine spezielle Nomenklatur notwendig ist. Bei der Essigsäure ergeben sich zwei Möglichkeiten der ^{14}C-Markierung. Man kann entweder das C-Atom der Carboxylgruppe oder das der Methylgruppe markieren. In Anlehnung an die üblichen Bezeichnungsweisen schreibt man dann Essigsäure-1-^{14}C und Essigsäure-2-^{14}C. Sind beide Kohlenstoffatome markiert, so handelt es sich um die Essigsäure-1,2-^{14}C. Bei anderen Verbindungen erfolgt die Bezeichnung entsprechend.

30.3.3. Zubehör

Vakuumpumpe

Vakuumapparatur mit Manometer, Reaktionskolben, Rührer, CO_2-Entwickler usw. (Abb. 221)

flüssiger Stickstoff
Dewar-Gefäße
Stickstoffbombe
Kältemischung ($CaCl_2$/Eis)
Wasserdampfdestillationsapparatur
Meß- und Wägeschälchen
HCl, etwa 10%ig
1 n Natronlauge
Magnesiumspäne
Äther (trocken)
Methyljodid
Benzylchlorid
Brombenzol
Petroläther
komplette Meßanordnung

30.3.4. Arbeitsanleitung

30.3.4.1. Aufbau der Apparatur. Zur Durchführung von Grignard-Synthesen hat sich die in Abb. 221 skizzierte Vakuumapparatur bewährt.

Abb. 221 Apparatur zur Synthese Kohlenstoff-14-markierter Verbindungen

Gearbeitet wird wie folgt: Zunächst prüft man die gesamte Apparatur auf Dichtigkeit (möglichst über Nacht). Dann werden das markierte $Ba^{14}CO_3$ in Kölbchen *k* und conc. H_2SO_4 in *h* gebracht. Man evakuiert und läßt dann

durch *b* Stickstoff in die Apparatur strömen. Nachdem die gewünschte Menge Äthylmagnesiumhalogenid (meist in ätherischer Lösung) in das Reaktionsgefäß *q* gegeben ist, wird *q* mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Wenn die Lösung erstarrt ist, evakuiert man erneut die Apparatur. Die Hähne *a*, *b*, *c* werden geschlossen, und nach Öffnen des Hahnes *i* wird Kohlendioxid entwickelt. Die Säule *j* ist mit Glaskugeln gefüllt und soll das Mitreißen von $BaCO_3$-Partikeln verhindern. Der flüssige Stickstoff wird durch eine Kältemischung ($CaCl_2$—Eis) von etwa —20 °C ersetzt. Sobald der Äther aufgetaut ist, wird der Rührer in Bewegung gesetzt und die Reaktion in Gang gebracht. Am Manometer läßt sich die Umsetzung verfolgen. Ist nach beendeter Reaktion noch $^{14}CO_2$ in der Apparatur vorhanden, so kann dieses in *d* leicht ausgefroren und nach Erwärmen auf —20 °C umgesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird in der üblichen Weise weiterverarbeitet.

30.3.4.2. Essigsäure-1-^{14}*C-Synthese* [12], [14]. Die Synthese wird in der Apparatur Abb. 221, wie bereits beschrieben, durchgeführt. Zur Herstellung des Methylmagnesiumjodids wird Hahn *m* geschlossen und anstelle des Thermometers *t* ein Rückflußkühler mit Trockenröhrchen angebracht. 4,5 g Magnesiumspäne und etwa 400 ml trockenen Äther gibt man in den Kolben *q* und bringt 12,5 g Methyljodid in 100 ml Äther langsam durch *r* in der üblichen Weise zur Reaktion. Nach beendeter Reaktion wird die Ätherlösung mit flüssigem N_2 ausgefroren, der Rückflußkühler entfernt, Hahn *m* geöffnet, 18,2 g Kohlenstoff-14-haltiges $BaCO_3$ in *k* und etwa 100 ml conc. H_2SO_4 in *h* gebracht und die Apparatur evakuiert. Durch *b* füllt man das System mit Stickstoff und evakuiert erneut. Durch Öffnen des Hahnes *i* wird CO_2 in *k* entwickelt. Gegen Ende der Reaktion kann *k* kurz erhitzt werden, um alles $BaSO_4$ zu lösen und das CO_2 restlos auszutreiben. Das N_2-Kältebad wird durch eine $CaCl_2$-Eismischung von —20 °C ersetzt. Sobald die Ätherlösung auftaut, setzt man den Rührer in Gang und verfolgt am Manometer die Reaktion. Wird nicht alles CO_2 umgesetzt, so kann *q* nochmals ausgefroren werden. Die Apparatur wird nun mit Stickstoff gefüllt. Man gibt unter Kühlen langsam 25 ml H_2SO_4 zur Reaktionslösung, versetzt die Lösung mit einem Überschuß Ag_2SO_4 und destilliert den Äther ab. Aus dem Reaktionsgemisch wird die Essigsäure durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Mit 1 n Natronlauge neutralisiert man das Destillat und berechnet die Ausbeute (Titrationswerte). Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, das Na-Acetat gewogen und die Aktivität bestimmt. Vergleiche die Ausbeute mit den bei der Titration erhaltenen Werten.

30.3.4.3. Phenylessigsäure-Carboxyl-^{14}*C* [1]. Aus 6,5 g Benzylchlorid und 1,3 g Magnesiumspänen stellt man in 120 ml Äther die Benzylmagnesiumchloridlösung her. Gegebenenfalls muß die Lösung mit einem Wasserbad bis zum „Anspringen" der Reaktion angewärmt werden. Bei —20 °C wird die Carbonatisierung der Lösung durchgeführt. Es werden 4 g $Ba^{14}CO_3$ eingesetzt. Das Kohlendioxid wird mit conc. H_2SO_4 entwickelt. Man zersetzt die Grignard-Verbindung mit verdünnter H_2SO_4. Die Phenylessigsäure geht in den Äther und wird mit 1 n Natronlauge daraus extrahiert. Beim Ansäuern der Alkalilösung scheidet sich die Phenylessigsäure in weißen Blättchen ab. Zur Reinigung der Säure wird aus Petroläther (Kp. 30—70 °C) umkristallisiert; Schmelzpunkt 75 °C. Bestimme die Ausbeute (Rohsäure) hinsichtlich der Aktivität und der Gewichtsmenge.

30.3.4.4. Benzoesäure-Carboxyl-^{14}C [1]. Hier gilt für Apparatur und Arbeitsgang das bereits Gesagte. Aus 0,45 g Magnesiumspänen, 2,5 g Brombenzol in 200 ml Äther stellt man die Phenylmagnesiumbromidlösung in der üblichen Weise her.

Bei —20 °C wird das aus 2,5 g $BaCO_3$ entwickelte markierte CO_2 zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wird angesäuert. Die Benzoesäure extrahiert man mit 1 n NaOH. Aus der alkalischen Lösung fällt man mit 10%iger HCl im Überschuß die Benzoesäure aus. Reinigung kann durch mehrmaliges Umfällen erfolgen. Schmelzpunkt 122 °C.

Literatur

[1] Calvin, M., C. Heidelberger, J. C. Reid, B. M. Tolbert and P. E. Yankwich: Isotopic Carbon. New York 1949.
[2] Kamen, M. D.: Radioaktive Tracers in Biology. New York 1951.
[3] Murray, A., and D. L. Williams: Organic Syntheses with Isotopes, Bd. I und II. New York 1958.
[4] Schütte, H. R.: Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie. Berlin und Weinheim 1966.
[5] Bubner, M., und L. Schmidt: Die Synthese Kohlenstoff-14-markierter organischer Verbindungen. Leipzig 1966.
[6] Weygand, F., und H. Simon: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 4/2. Stuttgart 1955, S. 543.
[7] Schacht, M.: Angew. Chem. **61** (1949) 465.
[8] Weygand, F., und H. Grisebach: Fortschr. chem. Forsch. **3** (1954) 108.
[9] Roth, L. J.: Radioaktive Drug Research; Final Summary Report, Juli 1949 — Okt. 1959, AECU-4618.
[10] Catch, J. R.: Carbon-14-Compounds. London 1961.
[11] Andredjeva, O. L., and G. I. Kostikova: Conference Proceedings, Copenhagen, 6.—17. 9. 1960, III, 1962, S. 111.
[12] Libby, W. F.: Analytic. Chem. **19** (1947) 2.
[13] Götte, H.: Angew. Chem. **63** (1951) 95.
[14] Spector, L. B.: Atomic Energy Commission, M. D. D. C. 532.

31. GRUPPE
MARKIERUNGSSYNTHESEN MIT TRITIUM

Einführung [1]—[4]

Das radioaktive Wasserstoffisotop Tritium(^3H) (im folgenden mit T bezeichnet) kann durch Neutronenbestrahlung von Lithium im Reaktor nach der Reaktion

$$^6Li(n, \alpha)T$$

bequem und mit sehr hohen spezifischen Aktivitäten (praktisch isotopenrein)

hergestellt werden. Obwohl der Preis des T sehr gering im Vergleich zum ^{14}C ist, hat die breite Anwendung des T erst in den letzten Jahren begonnen. Die Hauptursache dafür ist wohl darin zu sehen, daß das T eine β-Strahlung mit sehr geringer Grenzenergie von 18,5 keV besitzt und nur mit Spezialmeßgeräten empfindlich nachzuweisen ist. Durch die Entwicklung von Methoden zur T-Messung in der Gasphase und der Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie ist dieses Problem grundsätzlich gelöst. Die geringe Radiotoxizität des T und der unbedeutende Aufwand an Strahlenschutzmaßnahmen ermöglichen den Einsatz T-markierter Substanzen auch im biologischen Geschehen, wie zur Diagnose schwer erkennbarer Krankheiten beim Menschen. Grundsätzlich bietet die T-Markierung auch sehr empfindlicher und kompliziert aufgebauter Verbindungen, wie Naturstoffe, keine Schwierigkeiten.

Die Markierung kann auf folgenden Wegen erfolgen:

1. Gezielte Markierung durch bekannte chemische Verfahren
2. uniforme Markierung durch H-T-Austausch in flüssiger Phase
3. uniforme Markierung durch H-T-Gasaustausch
4. uniforme Markierung durch Rückstoßmarkierung (Näheres s. Einführung 19. Gruppe)
5. Hydrolyse

$$RMgX + T_2O \rightarrow RT + MgOTX$$
$$RMgX + TCl \rightarrow RT + MgXCl$$
$$KCN + 2\,T_2O \rightarrow TCOOK + NT_3$$
$$Cl_3CCHO + NaOT \rightarrow CTCl_3 + HCOONa$$
$$CaC_2 + 2\,T_2O \rightarrow TC \equiv CT + Ca(OT)_2$$
$$SOCl_2 + T_2O \rightarrow SO_2 + 2\,TCl$$

6. biologische Verfahren.

Die Grundlagen der wichtigsten Verfahren werden in den folgenden Aufgaben besprochen. Es gibt wohl keine Methode der Wahl. Welches Verfahren angewandt werden kann, muß von Fall zu Fall auf Grund der physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der zu markierenden Substanzen und durch die Aufgabenstellung entschieden werden.

In den Fällen, wo besonders hohe spezifische Aktivitäten benötigt werden — und dahin geht eindeutig die Entwicklung —, wird man zu mehr oder weniger aufwendigen chemischen Total- bzw. Teilsynthesen übergehen müssen, die z. B. bei stereospezifischen Markierungssynthesen besondere Probleme mit sich bringen.

31.1. Herstellung T-markierter Essigsäure durch Austausch mit T_2O

31.1.1. Aufgabenstellung

Malonsäure ist durch Lösen in T_2O zu markieren und nach Abtrennung des überschüssigen Wassers durch Decarboxylierung in methylmarkierte Essigsäure überzuführen.

31.1.2. Grundlagen

Der allgemeine Fall eines homogenen Austausches zwischen zwei Molekülen kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden (siehe auch 28. Gruppe):

$$AB + {}^*AC \rightleftarrows {}^*AB + AC.$$

Es stellt sich nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten K ein:

$$K = \frac{[{}^*AB][AC]}{[AB][{}^*AC]}.$$

Das Isotopengleichgewicht wird meist durch den Verteilungs- oder Austauschkoeffizienten α ausgedrückt:

$$\alpha = \left(\frac{{}^*A}{A}\right)_{AB} : \left(\frac{{}^*A}{A}\right)_{AC}.$$

Tauscht nur ein Atom A des Moleküls aus, dann ist $\alpha = K$. Nehmen verschiedene Atome A des Moleküls am Austausch teil, dann sind beide Konstanten nicht mehr gleich.

Die theoretischen Grundlagen des T-H-Austausches sind noch nicht eindeutig geklärt.

Der Austausch hängt sehr von der Natur der Bindung, also der Elektronenhülle, ab. Ist ein freies Elektronenpaar wie z. B. bei O—H, S—H usw. vorhanden, dann erfolgt der Austausch rasch, indem sich das Triton an ein freies Elektronenpaar anlagert und ein Proton von einem anderen Paar abgegeben wird. De facto vollzieht sich der T-H-Austausch in einem Reaktionskomplex über Wasserstoffbrückenbindung etwa in der folgenden Weise:

$$\ddot{X} - H + \ddot{Y} - T \rightarrow \begin{matrix} \ddot{X} \ldots H \\ \uparrow \quad\quad \downarrow \\ T \ldots \ddot{Y} \end{matrix} \rightarrow \ddot{X} - T + \ddot{Y} - H.$$

Bei Wasserstoffisotopenaustausch an einer C—H-Bindung erfolgt die Abspaltung, da kein freies Elektronenpaar vorhanden ist, nach verschiedenen Mechanismen, hauptsächlich nach einem Dissoziations- oder Assoziationsmechanismus (elektrophile Substitution).

$$\left.\begin{matrix} RH + TA \rightleftarrows RHT + A^- \rightarrow RT + HA \\ RH + TA \rightleftarrows R^- + HTA \rightarrow RT + HA \end{matrix}\right\} \text{Diss.}$$

$$\left.\begin{matrix} RH + TA \rightleftarrows RH \ldots TA \rightarrow RT + HA \\ RH + TA \rightarrow \begin{matrix} R \ldots H \\ \uparrow \quad \downarrow \\ T \ldots A \end{matrix} \rightarrow RT + HA \end{matrix}\right\} \text{Ass.}$$

Enthält das Molekül elektronegative Substituenten wie NO_2^-, Br^-, CN^--Gruppen, so wird die Protonenabspaltung erleichtert und der Isotopenaustausch begünstigt.

Die Austauschmarkierungen erfolgen mit Markierungsmitteln wie H_2O, Alkoholen, Essigsäure, H_2SO_4, $H_3PO_4 \cdot BF_3$, NaOH, HCl usw., die einen hohen Tritiumgehalt aufweisen, bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen. Grundsätzlich können die für Deuterium-Markierungen bekannten Arbeitsvorschriften auch für Tritierungen angewandt werden.

Methylmarkierte Essigsäure läßt sich durch Austausch mit HTO [5], [6] aus Kohlensuboxid über Malonsäure mit nachfolgender Decarboxylierung und durch Austausch von Malonsäure mit T_2O und CO_2-Abspaltung darstellen [2], [7], [8], [9], [10]

$$C_3O_2 \xrightarrow{T_2O} CT_2(COOT)_2 \xrightarrow{200°} CT_3COOT,$$

$$CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{T_2O} CT_2(COOT)_2 \xrightarrow{200°} CT_3COOT \xrightarrow{NaOH} CT_3COONa.$$

Bei einem Verhältnis T_2O : Malonsäure von 6:1 findet man bis zu 75% der Tritiumaktivität in der Säure.

31.1.3. Zubehör

Malonsäure (p. a.)
T_2O
Reaktionsapparatur (s. Abb. 222)
flüssiger Stickstoff
Dewar-Gefäße
2 n NaOH
Phenolphthaleinlösung

31.1.4. Arbeitsanleitung

Etwa gleiche Gewichtsmengen (0,1—0,6 g) Malonsäure und Tritiumwasser werden in das Gefäß *A* der Apparatur (Abb. 222) gegeben und über Nacht im geschlossenen Zustand stehengelassen.

zum Vakuum
NS 10
NS 14
NS 14
120
A
B
Ø10
Ø15

Abb. 222
Apparatur zur Austauschmarkierung von Essigsäure

Zur Entfernung des überschüssigen Wassers kühlt man *B* mit flüssigem Stickstoff, evakuiert die Apparatur und friert alles Wasser in *B* aus. Wenn sich das Wasser in der Vorlage befindet, wird diese gegen eine andere Vorlage ausgewechselt. Man evakuiert erneut und kühlt die Vorlage mit flüssigem Stickstoff. Die im Kolben *A* befindliche feste Malonsäure wird mittels eines Bunsenbrenners oder eines Heizofens vorsichtig auf 200 °C erhitzt. Bei etwa 136 °C schmilzt die Malonsäure und geht bei weiterer Temperaturerhöhung unter Abgabe von CO_2 in Essigsäure über, die in der Kühlfalle ausgefroren wird.

Nach beendeter Reaktion (ca. 15 min) wird die Kühlfalle auf etwa —75 °C mit einer anderen Kältemischung, z. B. einem N_2-$CHCl_3$-Gemisch, „erwärmt". Das freiwerdende CO_2 wird im Vakuum abgesaugt. In der Kühlfalle *B* bleibt die Essigsäure zurück, die entweder weiterverarbeitet oder durch Titration mit 2 n NaOH in Gegenwart von Phenolphthalein in das Natriumsalz übergeführt wird. Man dampft die Lösung ein und bestimmt die Aktivität des Natriumacetat-T.

31.2. Herstellung von T-markiertem Benzol durch Austausch in Gegenwart von Katalysatoren

31.2.1. Aufgabenstellung

Benzol ist in Gegenwart von Platinschwarz und Tritiumwasser im Bombenrohr durch Austausch in C_6T_6 (Benzol-1, 2, 3, 4, 5, 6-T_6) überzuführen.

31.2.2. Grundlagen [11], [12]

Über die Mechanismen, nach denen der katalytische Austausch der Wasserstoffisotope erfolgt, ist gegenwärtig — trotz vieler experimenteller Ergebnisse — keine eindeutige Aussage möglich. So erfolgt wahrscheinlich der H-Isotopenaustausch bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, da diese den Wasserstoff nicht anlagern, nach einem Dissoziationsmechanismus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann die Dissoziation der Moleküle, die wiederum von den am Katalysator adsorbierten und aktivierten Molekülen abhängt. Während Benzol mit T_2O unter Normalbedingungen nicht austauscht, sind in Gegenwart von Nickel bereits nach 2 Stunden etwa 80% des Gleichgewichtszustandes erreicht. Benzol wird als Ausgangsprodukt für viele Synthesen benötigt, so daß eine Vielzahl von Markierungssynthesen bekannt sind. Soll nur ein H-Atom durch T ersetzt werden, so erfolgt die Markierung meist durch Hydrolyse von Grignard-Verbindungen [13], [14]

$$C_6H_5MgBr \xrightarrow{T_2O} C_6H_5T.$$

Doppelmarkierung kann ebenfalls über die Grignard-Verbindung [19] mittels TCl oder T_2O erfolgen. Man hat auf diese Weise 1,2-, 1,3-, 1,4-markiertes Benzol hergestellt.

Benzol-1,3,5-T_3 läßt sich aus entsprechenden Grignard-Verbindungen oder aus Anilin in folgender Weise gewinnen [15]:

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{T_2O} C_6H_2T_3NT_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_2T_3NH_2 \xrightarrow[Na_2SnO_2,\ HCl]{NaNO_2} C_6H_3T_3$$

Sollen vier H-Atome des Benzols durch Tritium ersetzt werden, so bietet sich folgender Reaktionsweg an:

$$C_6H_4Br_2 \xrightarrow{T_2SO_4} C_6T_4Br_2 \xrightarrow[HCl]{Mg\ \text{Äther}} C_6T_4H_2$$

5fach markiertes Benzol stellt man aus Benzol-1,2,3,4,5,6-T_6 durch Bromierung, Bildung der Grignard-Verbindung und Hydrolyse dar:

$$C_6T_6 \xrightarrow[HgO]{HgBr_2} C_6T_5Br \xrightarrow[HCl]{Mg} C_6T_5H.$$

Für die Herstellung von uniform tritiiertem Benzol stehen verschiedene Markierungsmöglichkeiten zur Verfügung. Die Polymerisation von Acetylen [16] ist wegen der geringen Ausbeute und des Entstehens vieler Nebenprodukte ungeeignet.

Nach einer Methode von Klit-Langseth [17] läßt sich Benzol-T_6 durch H-Austausch mit TCl in Gegenwart von $AlCl_3$ gewinnen, wobei auch andere Katalysatoren, z. B. Nickel, verwendet werden können.

Gute Ausbeuten bei der Herstellung von C_6T_6 werden durch katalytischen H-Austausch in Gegenwart von H_2SO_4 oder Platinschwarz [18] erzielt. Im folgenden Versuch wird nach einer Methode von Leitch unter Verwendung von Platinkatalysator gearbeitet.

31.2.3. Zubehör

Platinkatalysator (Herstellung s. Aufgabe 31.3.4.)
T_2O
Bombenrohre
Destillationsapparatur
Dewar-Gefäße
Kühlmittel

31.2.4. Arbeitsanleitung

10 ml Tritiumwasser und 5 ml Benzol werden neben etwa 300 mg frisch zubereitetem Platinschwarz in ein Bombenrohr gebracht und 12 Stunden (über Nacht) auf 100 °C erhitzt. Das erkaltete Bombenrohr *A* wird in das Zertrümmerungsgefäß *B* der in Abb. 223 skizzierten Apparatur gebracht. Man evakuiert die gesamte Apparatur, bringt die Kühlfalle K_1 mit einer Trockeneis-Chloroform-

Kältemischung auf —70 °C und zerstört das Brechsiegel des Rohres A. Durch vorsichtiges Erwärmen destilliert man das Benzol in die Kühlfalle 1. Von dort wird es wieder in ein geschlossenes Rohr mit neuem T_2O und Platinkatalysator gebracht und der gesamte Arbeitsgang nochmals wiederholt. Auf diese Weise erhält man Benzol, das bis zu 98% des theoretisch möglichen Tritiumgehaltes aufweist. Nach der letzten Umsetzung wird das in K_1 befindliche Benzol durch

Abb. 223
Apparatur zur Gewinnung von T-markiertem Benzol

Überdestillieren nach K_2 von der Hauptmenge des noch anhaftenden Wassers befreit. Mit Natriumdraht werden die letzten Feuchtigkeitsspuren entfernt. Bei sauberem Arbeiten ist die Ausbeute praktisch 100%ig.

31.3. Tritium-Markierung durch katalytische Hydrierung

31.3.1. *Aufgabenstellung*

Methylamin-T_5-Hydrochlorid soll durch katalytische Hydrierung von Blausäure in Gegenwart von Platinkatalysator mit T_2-Gas hergestellt werden.

31.3.2. *Grundlagen*

Methylamin ist Ausgangsprodukt zur Synthese verschiedener organischer Verbindungen, z. B. von Nitrosomethylharnstoff bzw. Diazomethan.

An Stickstoff tritiertes Methylamin kann durch Austausch zwischen inaktivem Methylamin und T_2O mit genügend hoher spezifischer Aktivität erhalten werden:

$$CH_3NH_2 \cdot HCl \xrightarrow{T_2O} CH_3NT_2 \cdot TCl \xrightarrow{CaO} CH_3NT_2.$$

Zur Markierung der Methylgruppe läßt sich folgender Weg einschlagen:

$$CH_3NO_2 \xrightarrow[T_2O]{NaOT} CT_3NO_2 \xrightarrow[HCl]{H_2Pd} CT_3NH_2 \cdot HCl.$$

Dazu wird zunächst T-markiertes Nitromethan durch Austausch mit T_2O hergestellt. Das so gewonnene CT_3NO_2 kann dann mit Tritiumgas in Gegenwart von

Palladium zu Methylamin-T_5-Hydrochlorid reduziert werden. Auf diese Weise erhält man eine völlig tritierte Verbindung. Soll die Aminogruppe, wie bei der Herstellung von Diazomethan über Nitrosomethylharnstoff, nicht markiert werden, so wird wie oben mit inaktivem Wasserstoff hydriert oder das tritiumhaltige Nitromethan durch Eisen und HCl zu Methylamin reduziert [19].

In diesem Versuch wird Blausäure durch katalytische Hydrierung mit Platinkatalysator [20] in restlos tritiertes Methylamin übergeführt:

$$HCN \xrightarrow[Pt]{T_2} CT_3NT_3.$$

Diese Darstellungsmethode hat den Vorteil, daß bei Verwendung von ^{14}C-haltiger Blausäure doppeltmarkiertes bzw., wenn mit inaktivem Wasserstoff hydriert wird, nur ^{14}C-markiertes Methylamin auf gleichem Wege hergestellt werden kann.

31.3.3. Zubehör

H_2-Bombe
T_2-Gas
NaCN
Eisessig
HCl
Hydrierapparatur (vgl. Abb. 224)
Schüttelvorrichtung
Mikrodestillationsapparatur
Natriumnitrat
Hexachloroplatinwasserstoffsäure

31.3.4. Arbeitsanleitung

Herstellung von Platinkatalysator: Eine Lösung von 3,5 g Hexachloroplatinwasserstoffsäure in 10 ml Wasser wird in einem Porzellantiegel mit 35 g Natriumnitrat vermischt. Man erhitzt die Mischung vorsichtig und dampft unter Rühren mit einem Glasstab zur Trockne ein. Den festen Rückstand erwärmt man innerhalb von 10 min auf etwa 350 °C. Dabei entstehen nitrose Gase, und braunes Platinoxid fällt aus. Man rührt gut mit einem Glasstab und steigert die Temperatur innerhalb von etwa 20 min auf etwa 500—550 °C. Die Schmelze wird etwa 30 min lang bei dieser Temperatur gehalten. Wenn keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird, läßt man die Masse abkühlen und behandelt sie mit 50 ml Wasser. Der braune PtO_2-Niederschlag setzt sich am Boden ab und wird 1—2mal mit Wasser gewaschen und dekantiert. Man filtriert über ein hartes Filter und wäscht den Niederschlag so lange, bis er nitratfrei ist. Das Platinoxid kann zur Hydrierung direkt eingesetzt oder in einem Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Ausbeute: 1,6 g; (97% der theoretischen Ausbeute).

Herstellung von Methylaminhydrochlorid: In den Kolben *A* der in Abb. 224 beschriebenen Apparatur gibt man etwa 300 mg PtO_2-Katalysator und 5 ml Eis-

essig. Nachdem etwa 250 mg Natriumcyanid in das Drehkölbchen B gebracht sind, wird die Schüttelbirne über einen kurzen Gummischlauch mit dem Rest der Hydrierapparatur verbunden. Man evakuiert bzw. spült die gesamte Apparatur mit inaktivem Wasserstoff restlos aus. Nun wird erneut evakuiert und aus der Tritiumbürette G eine entsprechende Menge T_2-Gas mittels Druckluft und des Quecksilbers im Kolben K in die Hydrierbirne übergeführt. Nach kurzer Zeit ist das Platinoxid reduziert, das sich an einer deutlichen Farbänderung nach schwarz

Abb. 224
Apparatur zur katalytischen Hydrierung mit T_2-Gas

zu erkennen gibt. Nun wird das im Kolben B befindliche Natriumcyanid in den Reaktionskolben A gebracht, und man läßt über den Trichteraufsatz 1 ml konz. HCl und 5 ml Eisessig zulaufen. Die Lösung wird unter weiterem Einleiten von Tritiumgas 4—7 Stunden geschüttelt.

Wenn kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird, filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit HCl und dampft das Filtrat ein. Dabei fällt ein Gemisch von Methylaminhydrochlorid und Natriumchlorid aus. Zur Reinigung des Methylamins wird die Lösung in eine einfache Destillationsapparatur gegeben, die Lösung alkalisch gemacht und das Methylamin in eine Vorlage, die HCl im Überschuß enthält, übergetrieben. Nach Eindampfen dieser Lösung erhält man reines Methylaminhydrochlorid mit sehr hoher spezifischer Aktivität.

31.4. Tritium-Markierung nach der Wilzbach-Methode

31.4.1. *Aufgabenstellung*

Es ist eine organische Substanz, z. B. Phenylessigsäure, durch Austausch mit T_2-Gas uniform zu markieren. Trenne das labil gebundene Tritium sowie die radioaktiven Nebenprodukte ab und verfolge den Aktivitätsverlauf bei der Reinigung.

31.4.2. *Grundlagen* [21]—[23]

Die Tritium-Gas-Austauschmethode ist wohl das meist angewandte Verfahren zur Tritium-Markierung fester, flüssiger oder gasförmiger organischer Verbin-

dungen. Im einfachsten Falle wird das T_2-Gas (ca. 10 Ci) mit der zu markierenden Substanz innig gemischt und mehrere Tage in Kontakt gelassen.

Für dieses Verfahren sind mindestens 2 Markierungsmechanismen zu diskutieren.

1. Der zerfallsinduzierte Mechanismus, der durch die Reaktion der angeregten bzw. ionisierten Zerfallsprodukte mit inaktiven organischen Molekülen gekennzeichnet ist. Beim β-Zerfall des T_2 entsteht ein angeregtes $(^3HeT^+)^*$-Ion, das in einer Ion-Molekül-Reaktion, z. B. mit Toluol,

$$(^3HeT^+)^* + C_7H_8 \rightarrow (C_7H_8T^+)^* + He$$
$$(C_7H_8T^+)^* \rightarrow C_7H_6T^+ + H_2$$
$$C_7H_6T^+ + C_7H_8 \rightarrow C_7H_7^+ + C_7H_7T$$

oder als angeregtes T-Atom

$$(^3HeT^+)^* + C_7H_8 \rightarrow C_7H_8^+ + T^* + He$$
$$T^* + C_7H_8 \rightarrow C_7H_7T + H^*$$

reagieren kann [24].

2. Die β-Radiolyse, bei der die T_2- und organischen Moleküle selbst durch β-Energieabsorption (E) in Ionen-Radikale oder angeregte Moleküle übergeführt werden und dann mit molekularem Tritium weiter reagieren. (Pro Ci-Tritium und Stunde werden $7{,}6 \cdot 10^{17}$ eV abgegeben.)

$$C_7H_8 + E \rightarrow C_7H_8^+ + e^- \qquad \text{Ionisation}$$
$$C_7H_8^+ + e^- \rightarrow C_7H_8^* \qquad \text{Anregung.}$$

Da offenbar auch diese Energieübertragung auf die Markierungsausbeute Einfluß hat, kann man auch mit äußerer Energieanregung, z. B. durch elektrische Entladung, Einwirkung von Mikrowellen, β-Strahlung, UV-Licht, Joddampf, Hg-Dampf, Argon, arbeiten. Auf diese Weise läßt sich die Markierungsausbeute auf mehr als das 100fache steigern.

Dabei entstehen aber hochmarkierte Nebenprodukte, deren Abtrennung besondere Schwierigkeiten verursacht [25].

Da die Reichweite der T-Atome sehr gering ist (etwa 7 μ in festen Stoffen) spielt auch die Verteilung der Substanz (Größe der Oberfläche) eine bedeutsame Rolle. Wird die zu markierende Substanz auf Träger wie Aktivkohle, Silikagel, $BaSO_4$ usw. aufgebracht, so steigt die Ausbeute (spezifische Aktivität) an. Der Grad der Markierung hängt natürlich noch von anderen Faktoren, wie Substanzmenge, Tritiumaktivität, Tritiumgasdruck, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur ab. So steigt allgemein die spezifische Aktivität mit der T-Menge an, jedoch nur bis zu einem gewissen Grad. Der Gasdruck spielt bei der normalen Wilzbach-Apparatur offenbar keine große Rolle. Besondere Bedeutung kommt der Reaktionszeit zu. Rydberg erhielt bei p-Aminosalicylsäure einen linearen Anstieg der Aktivität im gereinigten Produkt (5 Tage), Bergström bei Cholsäure einen exponentiellen Anstieg (1,5—28 Tage).

Wir fanden bei Phenylessigsäure unter Tesla-Anregung, daß die Aktivität der radioaktiven Nebenprodukte wesentlich rascher als die der gewünschten Säure ansteigt.

Der Temperatureinfluß ist z. Z. noch nicht geklärt; WENZEL et al. fanden bei Sulfanilsäureamid bei —196 °C gegenüber Raumtemperatur eine 3- bis 7,5mal bessere Markierung. Nach WILZBACH steigt bei Benzoesäure mit der Temperatur auch die spezifische Aktivität des Reinproduktes an. In Gegenwart von Pt-Katalysator ist dagegen für Valin die Ausbeute bei +80 °C gegenüber +20 °C sehr viel geringer.

31.4.3. Zubehör

Markierungsapparatur (Abb. 225)
Tesla-Lecksuchgerät
Phenylessigsäure (p. a.)
flüssiger Stickstoff
Dewar-Gefäß
0,01 n NaOH
HCl

31.4.4. Arbeitsanleitung

31.4.4.1. Beschreibung der Apparatur

Abb. 225 zeigt die zur Markierung verwendete Apparatur. Die zu markierende organische Substanz (0,2—2 g) befindet sich in gleichmäßig feinverteilter Form im Rundkolben (2) von ca 250 ml Inhalt. Das Fixieren der Substanz an der Kolbenwand oder auf $BaSO_4$-Träger erfolgt durch Alkohol, der vor der Markierung

Abb. 225
Gasaustauschmarkierungsapparatur
1 Aluminiumfolienband, 2 Entladungskolben, 3 Pumpe, 4 Uranhülse, 5 Kühlwendel, 6 Elektrode

im Vakuum entfernt wird. Außen befinden sich kupferne Polschuhe (6), wovon der eine mit dem Tesla-Lecksucher verbunden und der andere geerdet ist. Das Verteilerkreuz trägt ein Manometer und den Vakuumanschluß (3). Die Kühlfalle (5) dient zum Ausfrieren der bei der Markierung entstehenden flüchtigen Produkte. In der Ampulle (4) befindet sich Urantritid UT_3 als Tritiumspeicher. Bei Erwärmen auf etwa 460 °C gibt das Uran das gesamte Tritium ab und nimmt es völlig reversibel bei 80 °C wieder auf [25].

31.4.4.2. Durchführung des Versuchs

Etwa 1 g der Substanz (Phenylessigsäure p. a.) bringt man in den Kolben (2). In der Ampulle (4) befindet sich unter N_2-Atmosphäre (UT_3 kann in feinverteilter Form pyrophor sein) eine bestimmte Menge Urantritid. Für eine normale Markierung beim sogenannten Wilzbach-Dienst werden ca. 7 Ci Tritium verwandt. Hier kann mit wesentlich geringeren Aktivitäten gearbeitet werden. Die Apparatur wird evakuiert, die Kühlfalle (5) mit flüssigem Stickstoff gekühlt und die Ampulle mittels eines Heizöfchens auf 460 °C erwärmt. Wenn alles T_2 desorbiert ist, wird die Ampulle (4) geschlossen und die Tesla-Entladung für 10 Minuten eingeschaltet. Danach öffnet man (4) wieder, stellt das Öfchen ab und verfolgt den Druckabfall am Manometer. Nach wenigen Minuten ist das überschüssige Tritium (auch H_2) wieder am Uran absorbiert. Die Ampulle 4 wird verschlossen und das Markierungsprodukt zunächst zur Abtrennung des an der Carboxylgruppe labil gebundenen Tritiums mehrmals in verd. NaOH gelöst und mit HCl wieder als freie Phenylessigsäure ausgefällt. Man bestimme die Aktivität des so vorgereinigten Produktes.

Anmerkung: Die Markierung nach der Gasaustauschmethode erfolgt uniform über alle H-Atome des Moleküls verteilt. Nach der Umsetzung unter Tesla-Entladung erhielten wir folgende Aktivitätsverteilung (Carboxylgruppe ausgenommen) im reinen Produkt:

21,0% 15,1% 8,0%
20,5% — C_6H_5—CH_2—COOH
21,0% 15,1%

Literatur

[1] Kamen, M. D.: Isotopic Tracers in Biology. New York 1957.
[2] Glascock, R. F.: Isotopic Gas Analysis for Biochemists. New York 1954.
[3] Murray, A., and D. L. Williams: Organic Syntheses with Isotopes, Bd. II. New York 1958.
[4] Brodsky, A. E.: Isotopenchemie. Berlin 1961.
[5] Clusius, K., und H. Knopf: Z. Naturforsch. **2b** (1947) 169.
[6] Jones, L. H., and E. McLaren: J. chem. Physics **22** (1954) 2796.
[7] Halford, J. O., and L. C. Anderson: J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 736.
[8] Wilson, C. L.: J. chem. Soc. [London] **136** (1935) 432.
[9] Corval, M., et C. Piolet: Bull. Soc. chim. France **21** (1954) 234.
[10] Avivi, P., et al.: Proceedings Radioisotope Conference, Vol. I. New York 1954, S. 313.
[11] Geit, K. H.: Anwendung der Isotope bei der Untersuchung heterogener Vorgänge, Hdb. der Katalyse 6. Wien 1943.

[12] Steacie, E. W. R.: Atomic and Free Radical Reactions. New York 1954.
[13] Weldon, L. H. P., and C. L. Wilson: J. chem. Soc. [London] **147** (1946) 235.
[14] Lauer, W. M., and W. E. Noland: J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 3689.
[15] Best, A. P., and C. L. Wilson: J. chem. Soc. [London] **147** (1946) 239.
[16] Goubeau, J., H. Luther, K. Feldmann und G. Brandes: Chem. Ber. **86** (1953) 214.
[17] Klit, A., und A. Langseth: Nature [London] **135** (1935) 956. Z. phys. Chem. **A 176** (1936) 65.
[18] Leitch, L. C.: Canad. J. Chem. **32** (1954) 813.
[19] Adams, R., und V. Voorhees: Org. Synth. Coll., Vol. I. New York 1941, S. 61.
[20] Heard, R. D. H., J. R. Jamiesen and S. Soloman: J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 4985.
[21] Wilzbach, K. E.: J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 1013.
[22] Riess, R., und K. E. Wilzbach: J. physic. Chem. **62** (1958) 6.
[23] Wenzel, M., und P. E. Schulze: Tritium-Markierung. Berlin 1962.
[24] Ache, H. J., W. Herr and A. Thiemann: Tritium in the Physical and Biological Sciences, Vol. 2. Wien IAEA 1962, S. 21.
[25] Uhlenhut, G. J., und H. Koch: Kernenergie **7** (1964) H. 6/7, S. 504.

32. GRUPPE
BESTIMMUNG VON T- UND ^{14}C-MARKIERTEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Einführung [1]—[4]

Die allgemeine Verwendung von ^{14}C und Tritium wird in der Praxis dadurch erschwert, daß beide Nuklide relativ energiearme β-Strahlen emittieren, deren quantitativer Nachweis Schwierigkeiten bereitet bzw. einen relativ hohen apparativen Aufwand erfordert.

Tabelle 50: Charakteristik einiger β-Strahler mit geringer Grenzenergie

Radio-nuklid	$t_{1/2}$	Maximale Energie $E_{\beta max}$ keV	Mittlere Energie $\bar{E}_\beta$ keV	Maximale Reichweite R_β mg/cm²	Halbwertsdicke $d/2$ mg/cm²
^{3}H	12,26 a	18,5	5,69	0,62	0,28
^{11}C	20,4 min	970		400	
^{14}C	5760 a	155	45,0	28	2,6
^{35}S	87,1 d	169	48,8	32	3,1

Verfahren zur Aktivitätsbestimmung

Während ^{14}C in Form fester oder schwer flüchtiger Verbindungen noch leidlich unter dünnwandigen Glockenzählrohren nachgewiesen und bestimmt werden kann, ist der Nachweis T-markierter Verbindungen in dieser Weise nicht mehr möglich.

Liegt das Untersuchungsmaterial als fester Stoff oder in kondensierter Form vor, so kann die Messung mit einem fensterlosen Gasdurchflußzählrohr geschehen. Solche Zählrohre können im Proportional- bzw. im Geiger-Müller-Bereich betrieben werden. Sehr große Sorgfalt muß man der Herstellung der Meßpräparate widmen. Durch Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit, der Korngröße und durch elektrostatische Aufladung können die Messungen stark beeinflußt werden. Genügt eine Überschlagsbestimmung des Tritiumgehaltes von Wasser, so kann man ein von JENKINS [5] angegebenes Verfahren mit momentanem Tritiumaustausch zwischen Wasser und Ammoniumchlorid ausnutzen. Das auf diese Weise markierte Ammoniumchlorid kann in „unendlich dicken Schichten" gemessen werden. Die Fehlergrenzen liegen bei $\pm$ 15%.

Die Aktivitätsmessung fester Substanzen weist eine Vielzahl von Nachteilen auf. So liegen die Ausbeuten für T- und ^{14}C-Aktivitäten mittels Zählrohrmessung bei nur wenigen Prozent.

Ein anderes Verfahren — ebenfalls ohne Umwandlung der Substanz — ist die Flüssigkeitsszintillationszählung. Gerade auf diesem Gebiet hat sich in den letzten Jahren eine sehr rasche Entwicklung vollzogen. Es gibt zur Zeit sehr leistungsfähige Szintillationsspektrometer im Handel, die aber noch sehr teuer sind und deren Anschaffung sich nur für größere Isotopenlaboratorien lohnt, zumal dieses Verfahren nicht universell anwendbar ist. (Über Flüssigkeitsszintillationsmessungen s. Aufgabe 2.5.)

Man ist heute in der Lage, z. B. unter Verwendung von Koinzidenzapparaturen mit besonders ausgesuchtem Photovervielfacher, Zählausbeuten für ^{14}C-markierte Verbindungen von mehr als 80% bzw. für T-markierte von mehr als 50% zu erreichen.

Wenn an die Genauigkeit der Aktivitätsmessungen hohe Anforderungen gestellt werden oder die vorliegenden Substanzen eine sehr geringe spezifische Aktivität aufweisen, können die Substanzen in ein Meßgas, z. B. Methan, Butan, Wasserstoff oder CO_2, übergeführt werden und in einer Ionisationskammer bzw. in den verschiedensten Gaszählrohren gemessen werden. Während für ^{14}C-haltige Substanzen praktisch nur CO_2 als Meßgas in Frage kommt, ist für T-Messungen eine Anzahl Meßgase einschließlich des bei der Verbrennung entstehenden markierten Wassers verwendbar. Benutzt man Gaszählrohre, die im Geiger-Müller- oder im Proportionalbereich arbeiten, so werden meist Fremdgase wie CS_2, Propan usw. dem Zählgas zugesetzt.

Die Aktivitätsmessung mit der Gasionisationskammer [7], [8]

Zur Gasmessung werden geschlossene Ionisationskammern zylinder-, halbkugel- oder kugelförmiger Gestalt verwendet. Sie enthalten im Innern eine gegen die Außenwände isolierte, stabförmige Innenelektrode (Abb. 226). An die Kammerwand wird meist eine negative Spannung von 200 bis 500 V angelegt. Die Innenelektrode besitzt Erdpotential. Befindet sich z. B. Tritiumgas neben einem Füllgas in der Kammer, so werden die β-Teilchen, entsprechend der zur Bildung eines Ionenpaares benötigten Energie, eine bestimmte Anzahl der Gasmoleküle ionisieren. Pro Zerfall eines Tritiumkerns werden z. B. in Wasserstoff 132, in CO_2 162 und in n-Butan 248 Ionenpaare erzeugt. Die gebildeten Elektronen werden auf der Innenelektrode gesammelt. Die Anzahl der gebildeten Elektronen ist proportional der in der Kammer vorhandenen Aktivität und liefert einen Strom, der

mit einem entsprechenden Gerät gemessen werden kann. Die Kammerspannung muß so bemessen sein, daß weder Rekombinationen auftreten (bei einer Spannung von weniger als etwa 4 V) noch Sekundärelektronen gebildet werden (bei sehr hoher Spannung von mehr als 1200 V).

Abb. 226
Schematische Darstellung einer Ionisationskammer

Prinzipiell können kleine Ströme oder Ladungen mit 3 Arten von Elektrometern gemessen werden. Die ältesten, mechanischen Elektrometer werden in verschiedenen Formen heute noch verwendet. Mit ihnen lassen sich noch Ströme in der Größenordnung 10^{-16} bis 10^{-17} A messen. Sie sind jedoch für den Routinebetrieb umständlich zu handhaben. Eine weitere Möglichkeit bietet sich im Röhrenelektrometer an, bei der die zu bestimmende Ladung das Potential zwischen Katode und Gitter einer Röhre verändert und dadurch die Änderung eines Anodenstromes mit sich bringt. Da die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Meßwerte stark von der Konstanz der Röhrenspannung abhängt, sind diese Anordnungen für den Routinebetrieb weniger geeignet.

Als robustes Gerät zur Ladungsmessung hat sich das Schwingkondensator-Elektrometer (vibrating-reed electrometer) erwiesen. Die auf einen Schwingkondensator aufgebrachte Ladung wird mittels einer Zunge (reed), die mit einer bestimmten Frequenz mechanisch bewegt wird, durch Modulation in eine der Ladung proportionale Wechselspannung umgewandelt. Sie kann nun verstärkt und mittels des Anzeigegerätes registriert werden.

Die Strommessung mittels Schwingkondensator-Elektrometer kann nach der Aufladeolmethode oder nach der Methode des Spannungsabfalls an einem Hochohmwiderstand (high-resistance leak method) erfolgen.

Für den in der Ionisationskammer fließenden Strom i gilt (bei 100prozentiger Kammerausbeute)

$$i = \frac{\bar{E}_\beta A e}{W}. \tag{32.1}$$

Dabei ist

- $\bar{E}_\beta$ die mittlere β-Energie des Strahlers,
- W die zur Erzeugung eines Ionenpaares im Füllgas erforderliche Energie,
- A die Aktivität,
- e die Elementarladung ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C).

Für n-Butan ($W = 23$ eV) als Füllgas ergibt sich bei ^{14}C ($\bar{E}_\beta = 45$ keV) mit der Aktivität 1 nCi

$$i = \frac{45 \text{ keV} \cdot 1 \text{ nCi} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{23 \text{ eV}} = \frac{45\,000 \text{ eV} \cdot 3{,}7 \cdot 10 \text{ s}^{-1} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{23 \text{ eV}} = 1{,}15 \cdot 10^{-14} \text{ A}. \tag{32.2}$$

Auf die gleiche Weise ergibt sich Tritium ($\bar{E}_\beta = 5{,}69$ keV) mit der Aktivität 1 nCi

$$i = 1{,}46 \cdot 10^{-15} \text{ A}.$$

Arbeitet man nach der Methode des Spannungsabfalls an einem Hochohmwiderstand (Abb. 227) (im weiteren Ableitmethode genannt) unter Verwendung eines

Abb. 227 Anordnung zur Messung nach der Ableitmethode

Widerstandes von 10^{12} Ω, dann wird bei den oben genannten Daten im Fall von ^{14}C eine Spannung von

$$iR = 1{,}15 \cdot 10^{-14} \text{ A} \cdot 10^{12} \, \Omega = 11{,}5 \text{ mV}$$

und im Fall von Tritium eine Spannung von 1,46 mV erzeugt. Bei der Auflademethode, die besonders zur Messung sehr geringer Aktivitäten geeignet ist (Abb. 228), lädt der zu messende Ionisationsstrom i einen Kondensator mit der

Abb. 228 Anordnung zur Messung nach der Auflademethode

Kapazität C auf; die resultierende Ladung ist, wenn der Strom während der Zeit Δt fließt,

$$Q = i\,\Delta t = CU. \tag{32.3}$$

Darin bedeutet U die Spannung am Kondensator. Bei einer Kapazität des Meßkopfes von 12 pF ergibt sich, wenn der Strom während der Zeit $\Delta t = 1$ min fließt und die obigen Daten benutzt werden, für ^{14}C die Spannung

$$U = \frac{i\,\Delta t}{C} = \frac{1{,}15 \cdot 10^{-14}\ \mathrm{A} \cdot 1\ \mathrm{min}}{12\ \mathrm{pF}} = 57{,}5\ \mathrm{mV} \qquad (32.4)$$

und für Tritium $U = 7{,}30$ mV.

Es läßt sich generell nicht entscheiden, welche Methode die beste, welches Zählgas das geeignetste und welche Meßanordnung z. B. für den Routinegebrauch am zuverlässigsten und besten ist. Die Wahl der Methode und der einzusetzenden Geräte wird entscheidend von der jeweiligen Problematik bestimmt.

32.1. Aktivitätsmessung von T-markierten Verbindungen im 2π-Gasdurchflußzähler

32.1.1. Aufgabenstellung

Die Selbstabsorptionskurve eines Tritiumpräparates ist aufzunehmen, die Selbstabsorptionskorrektionsfaktoren sind zu ermitteln, und aus den Zählraten im Bereich unendlicher Schichtdicke ist die Aktivität des Präparates zu berechnen. Eine Abschätzung der Empfindlichkeit des Verfahrens ist vorzunehmen.

32.1.2. Grundlagen

Während die Aktivitätsmessung von Tritiumpräparaten mit relativ hoher spezifischer Aktivität mit dem fensterlosen Durchflußzähler noch gut reproduzierbare Ergebnisse liefert, ist diese Methode wegen ihrer geringen Empfindlichkeit bei Proben mit geringer spezifischer Aktivität nur für orientierende Messungen geeignet. Vorteile des Verfahrens sind: Der Zeitaufwand ist gering; es werden keine besonderen Spezialgeräte benötigt; Memory-Effekte treten nicht auf; die Analysenprobe kann unbeschädigt weiter verwendet werden. Dem stehen gegenüber: Schwierigkeiten bei der Herstellung reproduzierbarer Präparate mit glatter Oberfläche, Störungen der Aktivitätsmessungen durch elektrostatische Aufladungen (Zerstäubung), Plateauänderungen während der Messungen usw.

Für die Aufnahme der Selbstabsorptionskurve gilt das in Aufgabe 5.3. Gesagte, wobei besonders darauf hingewiesen sei, daß man im Bereich unendlich dicker Schicht nicht mehr Substanz einsetzen sollte als erforderlich, weil durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels bei der Herstellung der Präparate sehr häufig große Kristalle und damit ungleichmäßige Oberflächen entstehen. Zur Absolutmessung ist dieses Verfahren nicht geeignet. Wir wollen aber zur Abschätzung der Zählausbeute (bei z. B. sehr geringer und bei unendlicher Schichtdicke) die absolute Aktivität nach Gleichung (8.2) ermitteln.

Es ist

$$f_A = f_U = f_{\text{eff}} = f_\tau \approx 1;$$

$$f_R = 1{,}27;$$

f_S wird experimentell ermittelt;

$$G = \frac{\Omega}{4\pi} \approx 0{,}5.$$

32.1.3. *Zubehör*

komplette Meßanordnung mit Methandurchflußzähler
Methanflasche mit Druckminderer
Aluminiumschälchen (effektive Fläche 5,0 cm^2)
Methanol
wäßrige Netzmittel-Lösung 0,01%ig
wäßrige Polyvinylalkohol-Lösung 0,01%ig
wäßrige Lösung einer T-haltigen organischen Verbindung, z. B. Natriumbenzoat-2-T verschiedener Konzentration
Pinzette
Petrischale
IR-Lampe
justierbare Auflage

32.1.4. *Arbeitsanleitung*

32.1.4.1. *Herstellung der Meßpräparate*

Die über einer IR-Lampe befindliche Auflage für Aluminiumschälchen wird waagerecht justiert. Die mit destilliertem Wasser und Methanol gereinigten Schälchen werden dann auf der beheizten Auflage bei etwa 45 °C getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. In jedem Falle sind die Schälchen mit der Pinzette anzufassen und in einer Petrischale zu transportieren. Danach bringt man auf die Schälchen 1 Tropfen Netzmittel, 1 Tropfen Polyvinylalkohol und eine bestimmte Tropfenzahl einer Natriumbenzoat-2-T-Lösung. Es ist zu beachten, daß die Tropfenzahl nicht mehr als sechs beträgt. Soll mehr Substanz aufgetragen werden, dann ist zuvor ein Teil des Lösungsmittels abzudampfen, ehe erneut aufgetropft wird: Unter Umständen muß das Verfahren mehrmals wiederholt werden. Durch Kombination der verschiedenen Lösungen läßt sich die Schichtdicke bequem variieren. Die aufgetragenen Lösungen verteilt man gleichmäßig über die gesamte Schälchenfläche. Falls trotz sorgfältiger Arbeitsweise die Substanz über den Rand tritt oder grobkristalline uneinheitliche Oberflächen entstehen, ist der Arbeitsgang zu wiederholen. Die getrockneten Schälchen werden zur Bestimmung der aufgetragenen Substanzmenge abermals gewogen.

32.1.4.2. Durchführung der Messungen

2 Präparate werden in den Durchflußzähler (Abb. 229) gebracht und der Gasstrom auf etwa 1 Blase/2 s einreguliert. Bei einer hohen Eingangsempfindlichkeit wird zunächst das Plateau aufgenommen. Als Strahlenquelle dient ein Präparat mit unendlicher Schichtdicke. Die Arbeitsspannung soll 80 V über dem Plateauanfang liegen. Für die Messung des Nulleffektes, die zu Beginn und am Ende der Aktivitätsbestimmung vorgenommen wird, bringt man ein leeres Präparateschälchen unter das Zählrohr. Dazu wird die Schale in die im Probenwechsler

Abb. 229
2π-Gasdurchflußzähler

vorhandene Aussparung eingelegt und dieser in Pfeilrichtung gedreht. In dieser Stellung wird das Schälchen mit Gas vorgespült und kann nach etwa 30 s durch abermaliges Drehen in den Zählraum eingebracht werden. Während der Messung läßt sich ein weiteres Schälchen vorspülen. Vor dem Drehen des Drehtellers ist die Hochspannung am Zählrohr abzuschalten!

32.1.5. Beispiel

Zur Herstellung gleichmäßiger Präparate wurde Natriumbenzoat mit einer spezifischen Aktivität von 51,85 nCi/mg verwendet. Verschiedene Mengen dieses Natriumsalzes wurden in der beschriebenen Weise auf Al-Schälchen (5 cm² Fläche) aufgebracht und die Zählraten ermittelt. Unter Verwendung von Propan als Spülgas erhielten wir ein gutes Plateau bei 4550 bis 4959 V. Gearbeitet wurde bei einer Spannung von 4650 V. Die Meßergebnisse sind in Kurve I der Abb. 230 graphisch dargestellt. Kurve II zeigt die Selbstabsorptionskorrektionsfaktoren f_S für die verschiedenen Schichtdicken.

Die Sättigungsschichtdicke wurde zu 0,86 mg/cm² ermittelt.

$$z_{\text{unendl.}} = 21\,800 \text{ min}^{-1}$$
$$fS = 0{,}07 \text{ (aus Abb. 230, Kurve II)}$$

Masse des Präparates: $0{,}86 \cdot 5 = 4{,}3$ mg.

$$A = \frac{z}{G f_S f_R} = \frac{21800}{0{,}5 \cdot 0{,}07 \cdot 1{,}27} = 490000 \text{ Zerfälle/min.}$$

1 nCi = 2200 Zerfälle/min. Daraus ergibt sich die Aktivität zu 220,7 nCi, das sind 51,3 nCi/mg (theor. Wert 51,85 nCi/mg). Die Zählausbeute bei unendlich dicker Schicht beträgt nur 4,4%.

Abb. 230 T-Selbstabsorptionskurve in Natriumbenzoat (I), Selbstabsorptionskorrektionsfaktoren (II) für Natriumbenzoat

32.2. Messung ^{14}C-markierter Verbindungen in fester Form

32.2.1. *Aufgabenstellung*

Die Aktivität einer ^{14}C-markierten Verbindung ist durch Messung im 2π-Durchflußzähler und mit einem Glockenzählrohr zu bestimmen. Man ermittle den Strahlungsanteil, der bei unendlich dicker Schicht von der Zählanordnung registriert wird.

32.2.2. *Grundlagen*

Die maximale Reichweite der 155-keV-β-Teilchen des Kohlenstoff-14 beträgt ca. 28 mg/cm^2. Die Aktivitätsmessungen können also, wenn auch nicht sehr empfindlich, mit Glockenzählrohren erfolgen. Die Zählrate ändert sich aber sehr erheblich mit der Schichtdicke des Präparates, so daß die Zählraten korrigiert werden müssen. In der Praxis arbeitet man deshalb entweder bei unendlich dünner (< 3 mg/cm^2) oder bei unendlich dicker Schicht (> 28 mg/cm^2). Arbeitet man bei Präparatedicken innerhalb dieser Grenzen, so müssen Korrektionsfaktoren eingesetzt werden (vgl. Aufgabe 5.3.), die man aus Vergleichsmessungen

mit anderen Präparaten bekannter Aktivität erhält. Eine von LIBBY [6] aufgestellte Zahlenwertgleichung für die Reichweite R von β-Teilchen mit maximalen Energien E bis 200 keV

$$R = \frac{E^{5/3}}{150} \quad \text{mit } R \text{ in mg/cm}^2 \text{ und } E \text{ in keV} \tag{32.5}$$

erlaubt die näherungsweise Berechnung der entsprechenden Schichtdicken. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß man bei dieser Arbeitsweise nur schwerlich reproduzierbare Meßwerte erhält.

Im Versuch soll wieder — ähnlich wie in Aufgabe 32.1. — die Gesamtaktivität nach Gleichung (8.2) ermittelt werden.

Für den 2 π-Durchflußproportionalzähler gelten folgende Faktoren:

$G \approx 0{,}5$;

$f_\tau = f_A = f_U = f_{\text{eff}} \approx 1$;

$f_R = 1{,}21$;

$f_S = 0{,}14$ (s. Aufgabe 5.3.).

Bei Glockenzählrohrmessungen muß zunächst G (s. Gruppe 8) berechnet werden.

$f_M = f_U = f_{\text{eff}} \approx 1$;

f_A wird gemäß Aufgabe 5.2. bestimmt;

$f_R = 1{,}27$;

$f_S = 0{,}14$;

$f_\tau = 0{,}9699$ für $z = 10000 \text{ min}^{-1}$ (vgl. Aufgabe 1.6.).

32.2.3. Zubehör

komplette Meßanordnung mit Gasdurchflußzähler
komplette Meßanordnung mit Glockenzählrohr
Aluminiumschälchen (Fläche 5 cm^2)
Pinzette
^{14}C-markierte Substanz

32.2.4. Arbeitsanleitung

Vor Inbetriebnahme des 2π-Durchflußzählers lese man die Hinweise in 32.1.4.!

In das Schälchen wird so viel Substanz gegeben, daß die Menge im Bereich unendlich dicker Schicht liegt ($\approx$ 30 mg/cm^2). Infolge der Abhängigkeit der Zählrate von der Oberflächengestalt des Meßpräparates muß man annehmen, daß die gemessene Zählrate fehlerhaft ist. Deshalb ist es erforderlich, die Substanz nach einer Messung aufzulockern und wieder festzudrücken, um andere Oberflächenverhältnisse zu schaffen. Man mißt dann abermals und wieder-

holt das Auflockern und Messen so lange, bis der mittlere statistische Fehler des Mittelwertes $\frac{\Delta \bar{m}_p}{\bar{m}_p} \cdot 100$, $< \pm 1\%$ ist. Man vergleiche beide Meßmethoden untereinander und mit den Gasphasenmessungen hinsichtlich der Empfindlichkeit und verwende dazu sowohl die unkorrigierten als auch die korrigierten Zählraten.

32.2.5. *Beispiel*

a) Messung mit dem Glockenzählrohr

Verwendete Geräte:

Zählrohr VA-Z-310, 946, Fensterdicke 1,6 mg/cm², Fensterdurchmesser ≈38 mm, Durchmesser der Blende 30 mm.

Als Präparat wurde Benzoesäure-1-^{14}C benutzt.

Für die Messung wurden 144 mg Substanz eingewogen. Der Mittelwert des Nulleffektes betrug $\bar{z}_0 = 16 \text{ min}^{-1}$.

Aus der Messung der unendlich dicken Schicht — nach je drei Meßwerten wurde die Oberfläche, wie oben beschrieben, verändert — erhielten wir die in Tabelle 51 mitgeteilten Ergebnisse.

Tabelle 51: Ergebnisse der ^{14}C-Messungen mit einem Glockenzählrohr

Nr.	z_1 min^{-1}	z_2 min^{-1}	z_2 min^{-1}	$\sum z_i$	$\bar{z}$	v_i	v_i^2
1	9785	9756	9950	29491	9839	−233	54289
2	10638	10395	10363	31396	10465	+402	161604
3	10417	10152	10204	30773	10258	+195	38025
4	10363	10152	10152	30667	10222	+159	25281
5	10204	10000	10050	30254	10085	+ 22	484
6	10101	10050	10000	30151	10050	− 13	169
7	10152	10101	9950	30203	10068	+ 5	25
8	9950	9852	9950	29752	9917	−146	21316
9	9852	9804	9852	29508	9836	−227	51529
10	9852	9950	9901	29703	9901	−162	26244
				$\sum z_i =$	100632	+ 2	378966
				$\bar{z}_p =$	10063		

Das arithmetische Mittel beträgt $\bar{z}_p = 10063$, der mittlere statistische Fehler des Mittelwertes $\bar{z}_p$ beträgt

$$\Delta \bar{z}_p = \pm \sqrt{\frac{v_i^2}{n\,(n-1)}} = \pm \sqrt{\frac{378966}{90}} = \pm 65 \text{ min}^{-1} \approx 0{,}65\%.$$

Die Zählrate z des Präparates ergibt sich dann zu

$$z = \bar{z}_p - \bar{z}_0 = 10063 - 16 = \underline{10047} \text{ min}^{-1}.$$

Zur Bestimmung von f_A wurde die Abhängigkeit der Zählrate von der Absorberdicke aufgenommen. $d_F + d_L$ betrug bei unserer Versuchsanordnung 2,2 mg/cm² und die Flächendichten der Absorber 2,5; 5,0 und 10,5 mg/cm². Da bei $d = 0$ die Zählrate $z(0) = 19000\ \text{min}^{-1}$ beträgt und bei $d_L + d_F$ den Wert $z(d_L + d_F) = 10047\ \text{min}^{-1}$ annimmt, ist $f_A = \frac{10047}{19000} \approx \underline{0,53}$.

Der Totzeitkorrektionsfaktor für ein Auflösungsvermögen $\tau = 180\ \mu s$ beträgt $f_\tau = \underline{0,9699}$ für $10000\ \text{min}^{-1}$.

Mit Hilfe der Formel nach Blachman ist für diese Meßanordnung G = 0,19 berechnet worden.

Unter Berücksichtigung aller dieser Korrektionsfaktoren ergab sich

$$A = \frac{10047}{0,19 \cdot 0,53 \cdot 1,2 \cdot 0,14 \cdot 0,9699} = 6,2 \cdot 10^5\ \text{Zerfälle/min.}$$

Das sind bei 144 mg Benzoesäure 4315 Zerfälle/min mg. Daraus berechnet sich eine Aktivität von rd. 2 nCi/mg Benzoesäure. Die Anordnung hat eine Zählausbeute von $\frac{z \cdot 100}{A} = \underline{1,8\%}$.

b) Messung mit dem Gasdurchflußzähler

Nach der Glockenzählrohrmessung haben wir das Benzoesäurepräparat in einen Durchflußzähler gebracht und mit Propan als Spülgas bei 4800 V eine Zählrate $z = 57570\ \text{min}^{-1}$ ermittelt.

Die absolute Aktivität berechnet sich also zu

$$A = \frac{57670}{0,5 \cdot 1,2 \cdot 0,14} = 686547\ \text{Zerfälle/min,}$$

das sind bei 144 mg = 4768 Zerfälle/min mg oder 2,15 nCi/mg Benzoesäure.

Die Zählausbeute beträgt

$$\frac{z \cdot 100}{A} = \frac{57670 \cdot 100}{686547} = 8,2\%.$$

32.3. Messung T-markierter Verbindungen in der Gasphase

32.3.1. *Aufgabenstellung*

Eine tritiumhaltige Substanz mit bekannter spezifischer Aktivität und eine Analysenprobe unbekannter Aktivität sind durch Umsetzung im geschlossenen Rohr in ein H_2/CH_4-Gemisch umzuwandeln und die Aktivität in einer Ionisationskammer mit einem Schwingkondensator-Elektrometer (vibrating reed) zu messen. Die spezifische Aktivität der Analysenprobe ist zu berechnen und die Kammerausbeute zu bestimmen.

32.3.2. Grundlagen

32.3.2.1. Trockenverbrennung T-haltiger organischer Substanzen. Die für die inaktive Verbrennung bzw. viele der für die Verbrennung von ^{14}C-haltigen Substanzen vorgeschlagenen Katalysatoren, z. B. Kupferoxid, sind für Tritiumverbrennungen nicht geeignet. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich dadurch, daß die für die hohen Verbrennungstemperaturen notwendigen Quarzrohre wasserstoffdurchlässig sind. Mit sehr niedrigen Temperaturen und kurzen Rohrfüllungen kommt man bei Verwendung von thermisch zersetztem Silberpermanganat oder Kobaltoxid als Katalysator aus. Nach der Verbrennung im Pregl-Rohr befindet sich die T-Aktivität im Verbrennungswasser, das anschließend — wenn man von der direkten Messung des Wassers in z. B. einer beheizten Ionisationskammer absieht — in ein geeignetes Zählgas übergeführt werden muß. Das kann durch Reduktion zu Wasserstoff mit Magnesium bei 620 °C, mit Magnesiumamalgam bei 400 °C, mit Zink bei 400 °C und mit Calcium bei Zimmertemperatur erfolgen. Vielfach wird das Tritiumwasser in Kohlenwasserstoffe, die bessere Zähleigenschaften als der Wasserstoff aufweisen, umgewandelt. Dabei lassen sich aber Aktivitätsverluste, wie z. B. bei den Reaktionen

$$2\,T_2O + CaC_2 \rightarrow C_2T_2 + Ca(OT)_2,$$

$$12\,T_2O + Al_4C_3 \rightarrow 3\,CT_4 + 4\,Al(OT)_3,$$

$$T_2O + RMgX \rightarrow RT + Mg(OT)X,$$

$$(R = CH_3\text{-},\ C_2H_5\text{-},\ C_3H_8\text{-},\ C_4H_{10}\text{-}),$$

nicht vermeiden.

32.3.2.2. Umsetzung im geschlossenen Rohr. Einfacher und bequemer lassen sich tritiumhaltige Substanzen im geschlossenen Rohr in Gegenwart von katalytisch wirkenden Substanzen wie Nickeloxid, Nickel-Chrom-Mischoxid, Kobaltoxid und Zinkstaub als Reaktionsmittel in einem Schritt in ein Gemisch von Methan und Wasserstoff überführen [9]—[12].

32.3.2.3. Berechnung der Aktivität. In der Praxis werden meist nur Relativwerte wie Aktivitätsprozent oder das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten zueinander benötigt. Man kann dann zur Auswertung die am Meßgerät abgelesenen mV-Werte direkt verwenden. Sollen die Aktivitäten ermittelt werden, dann muß eine Umrechnung nach den Gleichungen (32.1), (32.2), (32.3) oder (32.4) erfolgen. Durch Wandeffekt usw. in der Ionisationskammer erhält man meist einen geringeren Stromwert als dem theoretischen entspricht. Mit steigendem Kammervolumen steigt aber die Stromausbeute (Kammerausbeute) an. Für $^{14}CO_2$ wird nach Tolbert [13] erst bei 20 l Kammervolumen der theoretisch mögliche Stromwert erhalten. Für T-haltige Gase wird dieser Grenzwert bei wesentlich kleinerem Rauminhalt erreicht.

32.3.3. Zubehör

Supremaxrohre mit Brechsiegel
Butanflasche

Umsetzungsapparatur (Abb. 231)
Schwingkondensator-Elektrometer mit Ionisationskammer (250—500 ml)
Muffelofen
Zinkstaub
Katalysator Leuna 6540 oder ein anderer Katalysator wie NiO
T-haltige Analysensubstanz
T-haltige Standardsubstanz

32.3.4. Arbeitsanleitung

Als Richtwerte für die Rohrfüllung werden empfohlen:

Zn, p. a., staubfein	200 mg } je mg Analysensubstanz,
Kat. Leuna 6540	40 mg } je mg Analysensubstanz,
H_2O	5 ··· 10 mg,
Analysensubstanz	2 ··· 25 mg.

(Bei Umsetzung von HTO-Proben entfällt der Katalysatorzusatz.)

In der Praxis kann man eine größere Menge Zn-Staub + Katalysatorpulver im Verhältnis 5:1 gründlich mischen und mit einem Maßlöffel die entsprechend der Analysensubstanzeinwaage notwendige Katalysatormenge zugeben.

Nachdem die Analysensubstanz eingewogen ist, gibt man in einem Schmelzpunktröhrchen ungefähr 5 mg inaktives H_2O und den Katalysator zu, evakuiert und schmilzt das Rohr ab. Das Rohr wird in einem Muffelofen 60 min lang auf 650 °C erwärmt, abgekühlt und in die Apparatur Abb. 231 gebracht und das ganze System mit Ionisationskammer evakuiert.

Abb. 231
Apparatur zur Bestimmung von Tritium

Diese Anordnung ist das Grundgerät, welches nach dem Baukastenprinzip durch weitere Bauteile, z. B. zur Trockenverbrennung oder ^{14}C-Bestimmung, (Abb. 232) ergänzt werden kann [7].

Durch Drehen des Zertrümmerungsgefäßes entfernt man das Brechsiegel. Mit Butan füllt man die Apparatur auf 750 Torr Druck auf, schließt den Hahn der Ionisationskammer und bringt die Kammer zur Messung auf ein Elektrometer. Nach der Aktivitätsmessung wird die Kammer drei- bis fünfmal ausgepumpt und ist dann für weitere Messungen bereit. Man kann auch so vorgehen, daß nur der Aktivitätsanteil, der nach dem Zerbrechen der Ampulle in die Kammer geströmt ist, gemessen wird. Diese Arbeitsweise bringt aber nach unseren Erfahrungen größere Analysenfehler mit sich.

32.3.5. Beispiele

Es wird nach der Methode des Spannungsabfalls an einem Hochohmwiderstand gearbeitet.

Widerstand $1{,}23 \cdot 10^{12}\ \Omega$. Zur Messung fand eine Halbkugelionisationskammer von 500 ml Rauminhalt (Abb. 233) Verwendung.

Einwaage Standard-Benzoesäure (T-kernmarkiert): 5,280 mg
Einwaage Analysensubstanz: 3,245 mg
spez. Aktivität Standardsubstanz: 59,8 nCi/mg
Meßwert Standardsubstanz: 549,5 mV
Meßwert Analysensubstanz: 124,0 mV
Leerwert: 1,5 mV
Füllgas: n-Butan.

Nach Gleichung (32.1) ergibt sich für 1 nCi Tritium ein Strom i von $1{,}46 \cdot 10^{-15}$ Ampere. Die Gesamtaktivität von 5,280 mg Standard-Benzoesäure ist dann $5{,}28 \cdot 59{,}8$ nCi/mg $= 315{,}7$ nCi. Bei 100%iger Kammerausbeute sollte sich nach Gleichung (32.1) ein Strom

$$i = 1{,}46 \cdot 10^{-15}\ \text{A} \cdot 315{,}7 = 460{,}9 \cdot 10^{-15}\ \text{A}$$

und eine Spannung am Hochohmwiderstand von

$$iR = 460{,}9 \cdot 10^{-15}\ \text{A} \cdot 1{,}23 \cdot 10^{12}\ \Omega = 566{,}9\ \text{mV}$$

ergeben. Gemessen wurden 548,0 mV, was einer Kammerausbeute von

$$\frac{548{,}0\ \text{mV} \cdot 100\%}{566{,}9\ \text{mV}} = 96{,}7\%$$

entspricht.

Die Aktivitäten verhalten sich wie die gemessenen Spannungen. Die spezifische Aktivität der Analysenprobe beträgt

$$\frac{122{,}5\ \text{mV} \cdot 59{,}8\ \text{nCi/mg} \cdot 5{,}280\ \text{mg}}{548\ \text{mV} \cdot 3{,}245\ \text{mg}} = 21{,}8\ \text{nCi/mg}.$$

32.4. Mikrobestimmung ^{14}C-haltiger organischer Verbindungen

32.4.1. Aufgabenstellung

Es ist die Radioaktivität einer ^{14}C-markierten Substanz durch Aktivitätsmessung in einer Ionisationskammer zu bestimmen. Man vergleiche mit einem Standardpräparat und ermittle die spezifische Aktivität der Analysenprobe.

32.4.2. Grundlagen

Die Genauigkeit der Aktivitätsbestimmung hängt sehr vom Verlauf der Verbrennung der organischen Substanz ab. Deshalb hat man eine Reihe von quantitativen Umsetzungen ausgearbeitet. ^{14}C-haltige Verbindungen können durch Naßverbrennungen, z. B. mit einem Gemisch aus Chromschwefelsäure, Phosphorsäure und Jodat, durch Trockenverbrennung in einem Pregl-Rohr über Katalysatoren wie Kupferoxid, Kobaltoxid oder Silberpermanganat bei Temperaturen zwischen 500 und 1000 °C, durch Schöninger-Verbrennungen oder durch katalytische Umsetzung im geschlossenen Rohr umgewandelt werden. Die ^{14}C-Radioaktivität befindet sich dann im CO_2, das gemessen wird.

Bei Kohlenstoffbestimmungen durch Aktivitätsmessungen haben offenbar Verbrennungen im geschlossenen Rohr arbeitstechnische Vorteile. WILZBACH und SYKES [14], [15] verwenden Kupferoxid bzw. CuO + Cu als Katalysator und erwärmen das Rohr 30 min lang auf 625 ··· 650 °C. Ein Gemisch von CuO, MnO_2 und $CuCl_2$ im Verhältnis 5:1:1 als Verbrennungskatalysator wird von BUCHANAN [16] empfohlen. SIMON [17] verwendet Kaliumperchlorat bzw. bei N-, S-, P- und halogenhaltigen Substanzen $KClO_4$ + CuO als Oxydationsmittel. In unseren Laboratorien haben sich Co(II, III)-oxid/$CuCl_2$ und Zersetzungsprodukte des Silberpermanganats als Verbrennungskatalysatoren bewährt [7], [12]. Besonders günstig erscheint der Ag-Katalysator, weil N- und halogenhaltige Stoffe bei niedrigen Temperaturen ($\approx$ 550 °C) ohne Zusatz verbrannt werden können und höhere Ausbeuten als mit anderen Katalysatoren erhalten werden.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Katalysatormenge in breiten Grenzen (0,2 ··· 2 g) variiert werden kann, ohne daß der Umsetzungsgrad sich ändert.

32.4.3. Zubehör

Supremaxrohre
Umsetzungsapparatur (Abb. 232)
Schwingkondensator-Elektrometer
Muffelofen
Katalysator, aus $AgMnO_4$ bereitet
^{14}C-haltige Analysensubstanz
^{14}C-haltige Standardsubstanz
Dewar-Gefäße mit Kältemischungen
CO_2- oder Butanflasche

32.4.4. *Arbeitsanleitung*

In mit Brechsiegel versehene Supremaxrohre bringt man etwa 1 g Zersetzungsprodukt des Silberpermanganats [18], wägt die Analysensubstanz sowie die Standardprobe (1 bis 30 mg) ein, evakuiert und schmilzt die Rohre ab. Sie werden in einen Muffelofen gebracht und 1 Stunde lang bei 650 °C geglüht. Während dieser Zeit setzt man die Apparatur (Abb. 232) aus den einzelnen Bauteilen zusammen, stellt die Kühllösungen ($CHCl_3$-Trockeneis, ca. —50 °C, und Petroläther + flüss. Stickstoff, —150 °C) her und bestimmt den Leerwert der Kammer.

Abb. 232 Apparatur zur quantitativen Überführung der ^{14}C-Radioaktivität in eine Ionisationskammer oder ein Zählrohr

Die erkalteten Rohre bringt man (nacheinander) in das Zertrümmerungsgefäß der Apparatur (Abb. 232) und evakuiert das gesamte System einschließlich Ionisationskammer. Wird die Ampulle in der evakuierten Apparatur zertrümmert, dann sammelt sich in der ersten Kühlfalle das Verbrennungswasser und in der zweiten das CO_2. Man kann das CO_2 auch direkt in die Kammer spülen. Dann entfällt Kühlfalle 2. Über den Hahn am Zertrümmerungsgefäß wird die Kammer mit Butan (oder auch anderen Gasen wie CO_2, Luft) bis auf 750 Torr aufgefüllt und verschlossen. Man bringt die Kammer auf den Meßkopf des Elektrometers, legt die Spannung (mehr als 200 V) an und führt die Messung durch (Abb. 233). Nach der Aktivitätsmessung wird die Kammer drei- bis fünfmal ausgepumpt und der Leerwert erneut bestimmt.

Herstellung des Katalysators: 95 g $KMnO_4$ werden in etwa 2 l H_2O gelöst und bei 98 °C 102 g $AgNO_3$ zugegeben. Nach dem Erkalten wird das $AgMnO_4$ abgesaugt und aus 2 l siedendem Wasser umkristallisiert. Man saugt ab und wäscht gut mit dest. Wasser. Das getrocknete Silberpermanganat wird in kleinen Portionen (ca. 2 g) zunächst auf 150—200 °C erhitzt. Wenn die Zersetzung beendet ist, erwärmt man noch ca. 45 min lang auf 350 °C.

Anmerkung: Soll die ^{14}C-Aktivität eines Karbonats bestimmt werden, so wird das Zertrümmerungsgefäß durch den CO_2-Entwicklerteil (Abb. 232) ersetzt und die Bestimmung, wie oben beschrieben, ausgeführt.

bb. 233 Schwingkondensator-Elektrometer VA-J-51 mit Ionisationskammer

?.4.5. *Beispiel*

Es wurde nach der Methode des Spannungsabfalls an einem Hochohmwider-
and ($1{,}23 \cdot 10^{12}\,\Omega$) gearbeitet. Zur Messung fand eine Halbkugelionisations-
ammer von 500 ml Rauminhalt Verwendung; Füllgas: Butan (750 Torr). Zur
msetzung gelangten Standard-Benzoesäure mit der spezifischen Aktivität von
),6 nCi/mg und Benzoesäure unbekannter Aktivität. Ermittelt wurden Kammer-
ısbeute und spezifische Aktivität der Analysensubstanz.

Gemessene Werte:

Einwaage Standardsubstanz 2,840 mg,
Meßwert 279,5 mV,
Leerwert 1,5 mV,
Einwaage Analysensubstanz 3,245 mg,
Meßwert 879,0 mV,
Leerwert 1,5 mV.

'erechnung der Kammerausbeute:

Aus Gleichung (32.1) hat sich bei einer Aktivität von 1 nCi eine Stromstärke i
= $1{,}15 \cdot 10^{-14}$ A ergeben. 2,840 mg Benzoesäure (spezifische Aktivität 10,6 nCi/mg)
aben eine Aktivität von 2,840 mg · 10,6 nCi/mg = 30,1 nCi. Diese Aktivität
llte einen Strom $i = 1{,}15 \cdot 10^{-14}\,\text{A} \cdot 30{,}1 = 34{,}6 \cdot 10^{-14}$ A, mithin eine Spannung
m Hochohmwiderstand

$$iR = 34{,}6 \cdot 10^{-14}\,\text{A} \cdot 1{,}23 \cdot 10^{12}\,\Omega = 426\,\text{mV}$$

ergeben. Tatsächlich wurden 278 mV erhalten; das entspricht einer Kammerausbeute von 65,3%.

Berechnung der spezifischen Aktivität der Analysensubstanz: Die Aktivitäten verhalten sich wie die gemessenen Spannungen. Daher ist die spezifische Aktivität der Analysensubstanz

$$\frac{877{,}5\ \mathrm{mV} \cdot 30{,}1\ \mathrm{nCi}}{3{,}245\ \mathrm{mg} \cdot 278\ \mathrm{mV}} = 29{,}2\ \mathrm{nCi/mg}.$$

Ergänzung: Prinzipiell lassen sich mit der beschriebenen Apparatur auch Bestimmungen T- und ^{14}C-doppeltmarkierter Substanzen durchführen. Dazu erfolgt die Umsetzung und ^{14}C-Messung wie oben. Die gesamte T-Aktivität befindet sich als Wasser in Kühlfalle 1. Man kann das Wasser in ein Bombenrohr umfrieren und mit 1 g Zn-Pulver die T-Bestimmung wie in Versuch 32.3. durchführen.

Literatur

[1] Glascock, R. F.: Isotopic Gas Analysis for Biochemists. New York 1954.
[2] Calvin, M., C. Heidelberger, J. C. Reid, B. M. Tolbert and P. E. Yankwich: Isotopic Carbon. New York 1949.
[3] Bell, C. G., jr., and F. N. Hayes: Liquid Scintillation Counting. Oxford 1958.
[4] Wenzel, M., und P. E. Schulze: Tritium-Markierung. Berlin 1962.
[5] Jenkins, W. A.: Analytic. Chem. **25** (1953) 1477.
[6] Libby, W. F.: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **2** (1947) 19.
[7] Koch, H., u. a.: Isotopenpraxis **2** (1966) 64.
[8] Koch, H.: Kerntechnik **8** (1966) 322.
[9] Wilzbach, K. E., L. Kaplan and W. G. Brown: Science [Washington] **118** (1953) 522.
[10] Wilzbach, K. E., u. a.: Analytic. Chem. **26** (1954) 880.
[11] Henriques, F. C., and C. Margnetti: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18** (1946) 417.
[12] Koch, H., und J. Dermietzel: Z. Naturforsch. **19b** (1964) 960.
[13] Tolbert, B. M.: UCRL 3499, March 5, 1956.
[14] Wilzbach, K. E., and W. J. Sykes: Science [Washington] **120** (1954) 494.
[15] Wilzbach, K. E., and W. J. Sykes: Science [Washington] **120** (1954) 3117.
[16] Buchanan, D. L., and B. J. Corcoran: Analytic. Chem. **31** (1959) 1635.
[17] Simon, H., H. Daniel und J. F. Klebe: Angew. Chem. **71** (1959) 303.
[18] Körbl, J.: Mikrochim. Acta [Wien] **43** (1956) 1705.

ANHANG

Einige Daten und Konstanten

Ladung eines Elektrons	e	$= 1{,}602_1 \cdot 10^{-19}$ C (A·s)
		$= 4{,}80_3 \cdot 10^{-10}$ esE
Masse eines Elektrons	m_e	$= 9{,}10_9 \cdot 10^{-31}$ kg
Masse eines Protons	m_p	$= 1{,}672_5 \cdot 10^{-27}$ kg
Masse eines Wasserstoffatoms	m_H	$= 1{,}673_4 \cdot 10^{-27}$ kg
Masse eines Neutrons	m_n	$= 1{,}674_8 \cdot 10^{-27}$ kg
Atomare Massenkonstante (^{12}C = 12)	m_u	$= 1{,}660_2 \cdot 10^{-27}$ kg = 1 u
Umrechnungsfaktor von phys. Atomgewicht ^{16}O = 16 auf relative atomare Masse ^{12}C = 12		$= 1{,}00031_7$
Avogadrosche Konstante	N_A	$= 6{,}022_5 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Molares Normvolumen	V_0	$= 2{,}241_3 \cdot 10^{-2}$ m^3 mol^{-1}
Plancksches Wirkungsquantum	h	$= 6{,}625_6 \cdot 10^{-34}$ VAs^2
		$= 6{,}625_6 \cdot 10^{-27}$ erg s
		$= 4{,}135 \cdot 10^{-15}$ eV
Boltzmann-Konstante	$k = R/N_A$	$= 1{,}380_5 \cdot 10^{-23}$ J grd^{-1}
		$= 1{,}380_5 \cdot 10^{-16}$ erg grd^{-1}
Gaskonstante	R	$= 8{,}314_3$ J mol^{-1} grd^{-1}
		$= 8{,}314_3 \cdot 10^7$ erg mol^{-1} grd^{-1}
		$= 1{,}986_5$ cal mol^{-1} grd^{-1}
Faraday-Konstante	F	$= 9{,}648_7 \cdot 10^4$ C mol^{-1}
Lichtgeschwindigkeit	c	$= 2{,}9979_6 \cdot 10^{10}$ cm s^{-1}
Luftdichte NTP	ϱ_{Luft}	$= 1{,}293 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3}
Absoluter Nullpunkt	0 °K	= −273,16 °C
1 Curie	1 Ci	$= 3{,}70 \cdot 10^{10}$ tps
		$= 2{,}22 \cdot 10^{12}$ tpm

1 a = 365,24223 d = 8765,8135 h = $5{,}2595 \cdot 10^5$ min = $3{,}1557 \cdot 10^7$ s

1 d = 24 h = 1440 min = $0{,}864 \cdot 10^5$ s

Umrechnungstabelle für verschiedene Energieeinheiten

	MeV	u	ME	erg	g	kWh	cal	MKS
1 MeV =	1	$1{,}0736\cdot10^{-3}$	$1{,}0739\cdot10^{-3}$	$1{,}602\cdot10^{-6}$	$1{,}782\cdot10^{-27}$	$4{,}45\cdot10^{-20}$	$3{,}827\cdot10^{-14}$	$1{,}633\cdot10^{-14}$
1 u[1] =	$0{,}93148\cdot10^{3}$	1	1,000318	$1{,}4923\cdot10^{-3}$	$1{,}6604\cdot10^{-24}$	$4{,}1486\cdot10^{-17}$	$3{,}5643\cdot10^{-11}$	$1{,}5185\cdot10^{-10}$
1 ME[2] =	$0{,}931\cdot10^{3}$	0,999682	1	$1{,}4918\cdot10^{-3}$	$1{,}6599\cdot10^{-24}$	$4{,}15\cdot10^{-17}$	$3{,}565\cdot10^{-11}$	$1{,}519\cdot10^{-10}$
1 erg =	$6{,}24\cdot10^{5}$	$6{,}701\cdot10^{2}$	$6{,}703\cdot10^{2}$	1	$1{,}113\cdot10^{-21}$	$2{,}78\cdot10^{-14}$	$2{,}389\cdot10^{-8}$	$1{,}019\cdot10^{-8}$
1 g[3] =	$5{,}61\cdot10^{26}$	$6{,}022\cdot10^{23}$	$6{,}024\cdot10^{23}$	$8{,}99\cdot10^{20}$	1	$2{,}50\cdot10^{7}$	$2{,}147\cdot10^{13}$	$0{,}916\cdot10^{13}$
1 kWh =	$5{,}75\cdot10^{7}$	$6{,}168\cdot10^{4}$	$6{,}17\cdot10^{4}$	$3{,}60\cdot10^{13}$	$4{,}01\cdot10^{-8}$	1	$8{,}60\cdot10^{5}$	$3{,}670\cdot10^{5}$
1 cal[4] =	$2{,}613\cdot10^{13}$	$2{,}8056\cdot10^{10}$	$2{,}8065\cdot10^{10}$	$4{,}1868\cdot10^{7}$	$4{,}658\cdot10^{-14}$	$1{,}16\cdot10^{-6}$	1	0,4267
1 MKS =	$0{,}612\cdot10^{14}$	$0{,}6577\cdot10^{10}$	$0{,}658\cdot10^{10}$	$0{,}981\cdot10^{8}$	$1{,}092\cdot10^{-13}$	$2{,}725\cdot10^{-6}$	2,344	1

[1]) Atomare Masseneinheit (vereinheitlicht) 1 u = $^{1}/_{12}$ der ^{12}C-Masse

[2]) Bisherige atomphysikalische Masseneinheit 1 ME = $^{1}/_{10}$ der ^{16}O-Masse

[3]) Massenäquivalent ($E = m \cdot c^2$) von 1 g

[4]) Internationale Tafelkalorie 1 cal_{IT} = 4,1868 J

Halbwertsdicke einiger Absorbermaterialien bei verschiedener γ-Energie

E (MeV)	Halbwertsdicke (cm)				E (MeV)	Halbwertsdicke (cm)			
	Wasser	Beton	Eisen	Blei		Wasser	Beton	Eisen	Blei
0,2	5,1	2,1	0,66	0,138	2,5	16,5	6,9	2,12	1,47
0,5	7,8	3,0	1,11	0,42	3,0	18,3	7,8	2,31	1,47
1,0	10,2	4,5	1,56	0,9	4,0	21,0	8,4	2,55	1,47
1,5	12,0	5,1	1,74	1,2	5,0	23,1	9,9	2,88	1,47
2,0	14,4	5,9	2,10	1,35					

Dichten einiger fester Körper in g/cm³ bei 18 °C

Stoff	Dichte	Stoff	Dichte
Aluminium	2,72	Molybdän	10,21
Blei	11,35	Natrium	0,97
Eisen	7,5–7,8	Neusilber	8,7
Eis (bei 0 °C)	0,92	Nickel	8,85
Glas	2,4–2,6	Osmium	22,48
Flintglas	3,6–4,7	Piacryl	1,18
Gold	19,29	Platin	21,45
Holz, Eichen-	0,7–1,0	PVC, hart	1,38
Holz, Tannen-	0,4	PVC, weich	1,2–1,35
Kalium	0,86	Quarz	2,65
Kalkspat	2,6–2,8	Silber	10,50
Kochsalz	2,15	Titan	4,530
Kork	0,20–0,35	Wismut	9,80
Kupfer	8,93	Wolfram	19,3
Lithium	0,53	Zink	7,12
Magnesium	1,74	Zinn	7,28
Messing	8,1–8,6	Zirkon	6,47

Dichte der trockenen Luft in g/cm³ bei t °C und p mm Hg (reduziert auf 0 °C und 45° Breite), berechnet nach der Formel $\frac{0{,}0012932}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{p}{760}$

t	p 700	710	720	730	740	750	760	770	780	P. P.	
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
0°	1191	1208	1225	1242	1259	1276	1293	1310	1327		17
1	1187	1204	1221	1238	1255	1272	1288	1305	1322	mm	
2	1182	1199	1216	1233	1250	1267	1284	1301	1318	1	2
3	1178	1195	1212	1229	1245	1262	1279	1296	1313	2	3
4	1174	1191	1207	1224	1241	1258	1274	1291	1308	3	5
										4	7
5	1170	1186	1203	1220	1236	1253	1270	1287	1303	5	8
6	1165	1182	1199	1215	1232	1249	1265	1282	1299	6	10
7	1161	1178	1194	1211	1228	1244	1261	1277	1294	7	12
8	1157	1174	1190	1207	1223	1240	1256	1273	1289	8	14
9	1153	1169	1186	1202	1219	1235	1252	1268	1285	9	15
10	1149	1165	1182	1198	1215	1231	1247	1264	1280		16
11	1145	1161	1178	1194	1210	1227	1243	1259	1276	mm	
12	1141	1157	1173	1190	1206	1222	1239	1255	1271	1	2
13	1137	1153	1169	1186	1202	1218	1234	1251	1267	2	3
14	1133	1149	1165	1181	1198	1214	1230	1246	1262	3	4
										4	6
15	1129	1145	1161	1177	1193	1210	1226	1242	1258	5	8
16	1125	1141	1157	1173	1189	1205	1221	1238	1254	6	10
17	1121	1137	1153	1169	1185	1201	1217	1233	1249	7	11
18	1117	1133	1149	1165	1181	1197	1213	1229	1245	8	13
19	1113	1129	1145	1161	1177	1193	1209	1225	1241	9	14
20	1110	1126	1141	1157	1173	1189	1205	1221	1236		15
21	1106	1122	1137	1153	1169	1185	1201	1216	1232	mm	
22	1102	1118	1134	1149	1165	1181	1197	1212	1228	1	1
23	1098	1114	1130	1145	1161	1177	1193	1208	1224	2	3
24	1095	1110	1126	1142	1157	1173	1189	1204	1220	3	4
										4	6
25	1091	1107	1122	1138	1153	1169	1185	1200	1216	5	7
26	1087	1103	1118	1134	1149	1165	1181	1196	1212	6	9
27	1084	1099	1115	1130	1146	1161	1177	1192	1208	7	10
28	1080	1096	1111	1126	1142	1157	1173	1188	1204	8	12
29	1077	1092	1107	1123	1138	1153	1169	1184	1200	9	13
30	1073	1088	1104	1119	1134	1150	1165	1180	1196		

ionen $\exp(-\lambda t)$ und $1 - \exp(-\lambda t)$

$e^{-\lambda t}$ %	$1-e^{-\lambda t}$ %	$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %	$1-e^{-\lambda t}$ %	$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %
100,00	0,00	0,48	71,70	28,30	0,96	51,41
99,31	0,69	0,49	71,20	28,80	0,97	51,05
98,62	1,38	0,50	70,71	29,29	0,98	50,70
97,94	2,06	0,51	70,22	29,78	0,99	50,35
97,26	2,74	0,52	69,74	30,26	1,00	50,00
96,59	3,41	0,53	69,26	30,74	1,02	49,31
95,93	4,07	0,54	68,78	31,22	1,04	48,63
95,26	4,74	0,55	68,30	31,70	1,06	47,96
94,61	5,39	0,56	67,83	32,17	1,08	47,30
93,95	6,05	0,57	67,36	32,64	1,10	46,65
93,30	6,70	0,58	66,90	33,10	1,12	46,01
92,66	7,34	0,59	66,43	33,57	1,14	45,28
92,02	7,98	0,60	65,97	34,03	1,16	44,75
91,38	8,62	0,61	65,52	34,48	1,18	44,13
90,75	9,25	0,62	65,07	34,93	1,20	43,53
90,13	9,87	0,63	64,62	35,38	1,22	42,93
89,50	10,50	0,64	64,17	35,83	1,24	42,34
88,88	11,12	0,65	63,73	36,37	1,26	41,75
88,27	11,73	0,66	63,29	36,71	1,28	41,18
87,66	12,34	0,67	62,85	37,15	1,30	40,61
87,05	12,95	0,68	62,42	37,58	1,32	40,05
86,45	13,55	0,69	61,99	38,01	1,34	39,50
85,86	14,14	0,70	61,56	38,44	1,36	38,96
85,26	14,74	0,71	61,13	38,87	1,38	38,42
84,67	15,33	0,72	60,71	39,29	1,40	37,89
84,09	15,91	0,73	60,29	39,71	1,42	37,37
83,51	16,49	0,74	59,87	40,13	1,44	36,85
82,93	17,07	0,75	59,46	40,54	1,46	36,35
82,36	17,64	0,76	59,05	40,95	1,48	35,85
81,79	18,21	0,77	58,64	41,36	1,50	35,36
81,22	18,78	0,78	58,24	41,76	1,52	34,87
80,66	19,34	0,79	57,83	42,17	1,54	34,39
80,11	19,89	0,80	57,44	42,56	1,56	33,91
79,55	20,45	0,81	57,04	42,96	1,58	33,45
79,00	21,00	0,82	56,64	43,36	1,60	32,99
78,46	21,54	0,83	56,25	43,75	1,62	32,53
77,92	22,08	0,84	55,86	44,14	1,64	32,09
77,38	22,62	0,85	55,48	44,52	1,66	31,64
76,84	23,16	0,86	55,09	44,91	1,68	31,21
76,31	23,69	0,87	54,71	45,29	1,70	30,78
75,79	24,21	0,88	54,34	45,66	1,72	30,35
75,26	24,74	0,89	53,88	46,12	1,74	29,94
74,74	25,26	0,90	53,59	46,41	1,75	29,73
74,23	25,77	0,91	53,22	46,78	1,76	29,53
73,71	26,29	0,92	52,85	47,15	1,78	29,12
73,20	26,80	0,93	52,49	47,51	1,80	28,72
72,70	27,30	0,94	52,12	47,88	1,82	28,32
72,20	27,80	0,95	51,76	48,24	1,84	27,93

tionen $\exp(-\lambda t)$ und $1 - \exp(-\lambda t)$ (Forts.)

$e^{-\lambda t}$ %	$1-e^{-\lambda t}$ %	$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %	$1-e^{-\lambda t}$ %	$t/T_{1/2}$	$e^{-\lambda t}$ %
27,74	72,26	2,60	16,49	83,51	4,10	5,83
27,61	72,39	2,62	16,27	83,73	4,20	5,44
27,17	72,83	2,64	16,04	83,96	4,30	5,08
26,79	73,21	2,65	15,93	84,07	4,40	4,74
26,43	73,57	2,66	15,82	84,18	4,50	4,42
26,06	73,94	2,68	15,60	84,40	4,60	4,12
25,88	74,12	2,70	15,39	84,61	4,70	3,85
25,70	74,30	2,72	15,18	84,82	4,80	3,59
25,35	74,65	2,74	14,97	85,03	4,90	3,35
25,00	75,00	2,75	14,87	85,13	5,00	3,12
24,66	75,34	2,76	14,76	85,24	5,10	2,92
24,32	75,38	2,78	14,56	85,44	5,20	2,72
24,15	75,85	2,80	14,36	85,64	5,30	2,54
23,98	76,02	2,82	14,16	85,84	5,40	2,37
23,65	76,35	2,84	13,97	86,03	5,50	2,21
23,33	76,67	2,85	13,87	86,13	5,60	2,06
23,00	77,00	2,86	13,77	86,23	5,70	1,92
22,69	77,31	2,88	13,58	86,42	5,80	1,79
22,53	77,47	2,90	13,40	86,60	5,90	1,67
22,38	77,62	2,92	13,21	86,79	6,00	1,56
22,07	77,93	2,94	13,03	86,97	6,20	1,36
21,76	78,24	2,95	12,94	87,06	6,40	1,18
21,46	78,54	2,96	12,85	87,15	6,60	1,03
21,17	78,83	2,98	12,67	87,33	6,80	0,90
21,02	78,98	3,00	12,50	87,50	7,00	0,78
20,88	79,12	3,05	12,07	87,93	7,20	0,68
20,59	79,41	3,10	11,66	88,34	7,40	0,59
20,31	79,69	3,15	11,27	88,73	7,60	0,52
20,03	79,97	3,20	10,88	89,12	7,80	0,45
19,75	80,25	3,25	10,51	89,49	8,00	0,39
19,61	80,39	3,30	10,15	89,85	8,20	0,34
19,48	80,52	3,35	9,81	90,19	8,40	0,30
19,21	80,79	3,40	9,48	90,52	8,60	0,26
18,95	81,05	3,45	9,15	90,85	8,80	0,22
18,69	81,31	3,50	8,84	91,16	9,00	0,20
18,43	81,57	3,55	8,54	91,46	9,20	0,17
18,30	81,70	3,60	8,25	91,75	9,40	0,15
18,17	81,83	3,65	7,97	92,03	9,60	0,13
17,92	82,08	3,70	7,70	92,30	9,80	0,11
17,68	82,32	3,75	7,43	92,57	10,00	0,10
17,44	82,56	3,80	7,18	92,82	10,50	0,07
17,19	82,81	3,85	6,93	93,07	11,00	0,05
17,08	82,92	3,90	6,70	93,30	11,50	0,04
16,96	83,04	3,95	6,47	93,53	12,00	0,02
16,73	83,27	4,00	6,25	93,75	13,00	0,01

Gebräuchliche β-Strahler

Isotop		Halbwertszeit	Strahlenart	Maximale β-Energie in MeV	Halbwertsdicke in mg/cm^2
Element	A				
Tritium	3	12,26 a	β^-	0,018	0,28
Kohlenstoff	14	$5{,}6 \cdot 10^3$ a	β^-	0,156	2,6
Natrium	22	2,58 a	β^+, γ	0,542	16
Natrium	24	15,0 h	β^-, γ	1,39	57
				4,16	
Phosphor	32	14,3 d	β^-	1,708	100
Schwefel	35	87,0 d	β^-	0,168	3,1
Kalium	42	12,4 h	β^-, γ	1,985	105
				3,545	400
Calcium	45	163 d		0,258	5,8
Eisen	59	45,1 d	β^-, γ	0,271	55
				0,462	12
				1,560	
Kobalt	60	5,24 a	β^-, γ	0,31	65
				1,48	
Kupfer	64	12,88 h	β^-	0,571	16
				0,651	19
Brom	82	35,87 h	β^-, γ	0,444	12
Strontium	89	50,5 d	β^-	1,463	64
Strontium	90	27,7 a	β^-	0,545	16
Yttrium	90	64,03 h	β^-	2,27	150
Yttrium	91	58 d	β^-, γ	0,036	
				1,550	87
Zirkonium	95	65,0 d	β^-, γ	0,250	
				0,360	9
				0,396	
				0,885	27
				1,120	
Niob	95	35 d	β^-, γ	0,160	2,6
				0,930	
Ruthenium	106	1,0 a	β^-	0,039	2
Silber	110m	270 d	β^-, γ	2,20	105
				2,865	195
Indium	114	72 s	β^-, γ	0,675	
				1,984	98
Antimon	124	60,1 d	β^-, γ	2,313	136
				1,60	72
				0,95	35
				0,615	18
				0,245	12,5

Gebräuchliche β-Strahler (Forts.)

Isotop		Halbwertszeit	Strahlenart	Maximale β-Energie in MeV	Halbwertsdicke in mg/cm^2
Element	A				
Jod	131	8,1 d	β^-, γ	0,250	5
				0,335	7,5
				0,608	17,5
				0,815	26
Cäsium	134	2,13 a	β^-, γ	0,215	
				0,308	1,5
				0,655	
				0,683	19
Cäsium	137	26,6 a	β^-, γ	0,518	
				1,175	
Cer	144	285 d	β^-, γ	0,13	
				0,175	
				0,252	
				0,309	8,6
Promethium	147	2,64 a	β^-	0,225	5,8
Wolfram	185	73,2 d	β^-	0,428	11
Thallium	204	3,6 a	β^-	0,764	25

Bei ^{14}C lies $5{,}76 \cdot 10^3$a statt $5{,}6 \cdot 10^3$a.

^{32}P 14,3 d
β^- 1,708
^{32}S

^{35}S 87 d
β^- 0,168
^{35}Cl

^{36}Cl $3{,}1 \cdot 10^5$ a
K (1,7%)
^{36}S
β^- 0,714 (98,3%)
^{36}Ar

$^{38}Cl^*$ 1,0 s
^{38}Cl 37,3 min
β^-
1,11 (31%)
3,75
2,77 (16%)
2,16
4,81 (53%)
^{38}Ar

^{40}K $1{,}25 \cdot 10^9$ a
K (11%)
1,460
K (0,1%)
1,33 (≈89%)
^{40}Ca
^{40}Ar

^{45}Ca 163 d
β^- 0,258
^{45}Sc

^{54}Mn 291 d
K
0,83
^{54}Cr

^{56}Mn 2,6 h
β^-
0,75 (20%)
2,98
1,04 (30%)
2,65
2,81 (50%)
$6 \cdot 10^{-12}$ s
0,845
^{56}Fe

$^{60}Co^*$ 10,47 min
^{60}Co 5,24 a
1,56
0,31
2,505
1,48
1,332
$8 \cdot 10^{-13}$ s
^{60}Ni

^{63}Zn 38,3 min
K
K
K
K
2,60
1,89
0,96
β^+ 0,485
β^+ 1,40
β^+ 2,36
^{63}Cu
β^+ 93 %
K 7 %

^{64}Cu 12,88 h
K (1 %)
1,345
K (41 %)
β^- 0,571 (39 %)
^{64}Zn
β^+ 0,657 (19 %)
^{64}Ni

^{65}Zn 244,3 d
K (45,5 %)
1,12
K (53 %)
β^+ 0,325 (1,5 %)
^{65}Cu

^{65}Ni 2,56 h
β^- 0,6 (29 %)
1,49
1,01 (14 %)
1,12
2,1 (57 %)
^{65}Cu

^{66}Cu 5,08 min
β^- 1,59 (9,2 %)
β^- 2,63 (90,8 %)
1,044
^{66}Zn

^{69}Zn* 13,8 h
^{69}Zn 57 min
β^- 0,9
^{69}Ga

^{75}Se 127 d
K
0,403
^{75}As*
0,305 18,0 ms
0,28
0,266
0,20
^{75}As

^{80}Br* 4,38 h
^{80}Br 18 min
K (5,5 %)
0,866 (2,8 %)
β^- 1,380 (13,8 %)
β^- 2,0 (86,2 %)
0,62
^{80}Se
^{80}Kr

^{81}Se* 57,0 min
^{81}Se 17,5 min
β^- 1,38
^{81}Br

^{82}Br 35,87 h
β^- 0,444
2,648
2,094
1,604
1,475
0,777
^{82}Kr

$^{85}Kr^*$ 4,4 h
(22%)
0,824 (78%)
^{85}Kr 10,27 a
0,159 (0,7%)
0,513
0,672 (99,3%)
^{85}Rb

$^{86}Rb^*$ 0,56 1,02 min
^{86}Rb 0 18,66 d
β^-
0,23 (1–5%)
0,71 (10%)
1,78 (90%)
1,079 (8,8%)
^{86}Sr

^{89}Sr 50,5 d
β^-
(≈ 0,01%)
$^{89}Y^*$ 0,915
1,463 (≈ 100%)
^{89}Y

^{90}Sr 27,7 a
β^- 0,545
^{90}Y

^{90}Y 64,03 h
(≈ 0,005%)
≈ $8{,}5 \cdot 10^{-9}$ s 1,75
2,27 (≈ 100%)
^{90}Zr

^{106}Ru 1,0 a
β^- 0,039
^{106}Rh

^{106}Rh 117 min β^-
^{106}Rh 30 s
β^-
(6%)
2,40
2,44 (12%)
2,0 (3%)
1,55
1,134
1,12
3,53 (68%)
3,1 (11%)
$1{,}3 \cdot 10^{-11}$ s
0,513
^{106}Pd

^{108}Ag 2,44 min
K (0,2%)
β^- 1,15 (1%)
1,03
(0,06%)
K, β^+ (1,5%)
$5 \cdot 10^{-12}$ s 0,63
0,427 $2{,}7 \cdot 10^{-11}$ s
1,77 (97%)
^{108}Pd
^{108}Cd
β^- 98%
K 1,6%
β^+ 0,1%

Bei ^{108}Ag lies 2,3 min statt 2,44 min.

$^{131}Te^*$
0,782
30 h
(22%)
β^-
(78%)
^{131}Te
0
25 min
β^-
1,35 (15%)
0,92
1,69 (25%)
0,60
2,14 (60%)
$9 \cdot 10^{-10}$ s
0,147
^{131}J
^{132}Te
77,7 h
≈ 0,1
(60%)
0,28 (40%)
0,13
^{132}J
$^{134}Cs^*$
3,0 h
β^-
^{134}Cs
2,13 a
0,08 (≈32%)
0,215 (< 1%)
0,308 (5 %)
0,655 (50%)
0,683 (13 %)
1,97
1,87
1,75
1,40
1,368
0,605
< 10^{-8} s
^{134}Ba
^{137}Cs
26,6 a
β^-
0,518 (92 %)
1,18
(8 %)
$^{137}Ba^*$
156 s
0,662
^{137}Ba
$^{137}Ba^*$
0,652
2,6 min
0,281
^{137}Ba
^{140}Ba
12,8 d
0,48
(30%)
0,57
(10%)
1,03
(60%)
0,50
0,19
0,03
^{140}La
^{140}La
40,3 h
0,86 (12%)
1,15 (26%)
1,36 (45%)
1,62 (10 %)
2,2 (7 %)
2,92
2,65
2,42
2,09
1,60
^{140}Ce

^{144}Ce 285 d
β^-
0,13 (7%) — 0,175
0,175 (26%) — 0,134
0,252 (6%) — 0,080
0,309 (61%)
^{144}Pr

^{144}Pr 17 min
β^-
0,79 (1%) — 2,18
3,01 (98%)
2,30 (1,3%)
(0,25%)
(0,8%)
0,694
^{144}Nd

^{147}Pm 2,6 a
β^-
(?)
0,225
^{147}Sm

^{198}Au 2,7 d
0,290 (1,4%) — 1,088
0,960 (98,6%)
1,37 (0,03%)
$2{,}6 \cdot 10^{-11}$ s — 0,412
^{198}Hg

^{204}Tl 3,6 a
K (2%)
β^- 0,764 (98%)
^{204}Hg
^{204}Pb

^{208}Tl (ThC") 3,1 min
1,04 (4%) — 3,96
1,29 (23%) — 3,71
1,52 (20%) — 3,48
1,79 (52%) — 3,20
2,39 (1%) — 2,61
^{208}Pb

^{210}Pb (RaD) 19,4 a
β^-
(92%) — 0,047
0,064 (8%)
^{210}Bi (RaE)

^{210}Bi (RaE) 5,0 d
α; β$^-$ (≈100 %) 1,16
^{210}Bi 2,6 · 10^6 a
5,03 (5 · 10^{-5} %)
α; β$^-$ (0,4 %)
(99,6 %)
^{206}Tl; ^{210}Po

^{210}Po (RaF) 138,4 d
(1,2 · 10^{-3} %); α
5,40 (≈100 %)
0,803; 7,7 · 10^{-12} s
^{206}Pb

^{212}Pb (ThB) 10,6 h
β$^-$
0,415
0,340 (88 %)
0,300
0,58 (12 %)
0,239
0,01 %
^{212}Bi

^{231}Pa 3,4 · 10^4 a
α, 9 Gruppen
0,386 – 4,670 (1,3 %)
0,351 – 4,704 (0,8 %)
0,330 – 4,726 (10 %)
0,203 – 4,846 (1,5 %)
0,110 – 4,940 (24 %)
0,074 – 4,974 (1,5 %)
0,040 – 5,004 (26 %)
0,027 – 5,019 (23 %)
5,049 (12 %)
^{227}Ac

^{234}Th (UX$_1$) 24,5 d
(99,5 %)
0,104 (33 %)
(0,63 %)
0,192 (67 %)
0,092
0,029
^{234}Pa* (UX$_2$)
^{234}Pa (UZ)

^{234}Pa (UX$_2$) 1,175 min
UZ (6,658 h)
2,310 ± 15
2,250
2,090
1,920
1,820
1,720
1,500
1,190
1,145
1,010
0,803
0,765
0,268
0,142
0,043
^{234}U (UII)
(2,522 · 10^5 a)

Bei ^{234}Pa (UX$_2$) lies 1,14 min statt 1,175 min.

^{239}Pu 24410 a

α

0,254 — 4,917 (0,005 %)

0,151 — 4,999 (0,013 %)

0,084 — 5,064 (0,037 %)

0,051 — 5,096 (10,7 %)

0,013 — 5,134 (16,8 %)

$^{235}U^*$ (AcU) 26,5 min — 5,147 (72 %)

^{235}U (AcU) $7{,}07 \cdot 10^8$ a

Uran – Radium – Reihe

U	92	^{238}U, UI (Uran I) 4,51 · 10^9 a		^{234}U, U II (Uran II) 2,33 · 10^5 a β (99,85%)			
Pa	91	α	^{234}Pa, UX$_2$ 1,14 min ↓γ (0,15%) ^{234}Pa, UZ 6,7 h	β α			
Th	90	^{234}Th, UX$_1$ (Uran X$_1$) 24,5 d		^{230}Th, IO (Ionium) 8,3 · 10^4 a			
Ac	89			α			
Ra	88			^{226}Ra, Ra (Radium) 1590 a			
Fr	87			α			
Rn	86			^{222}Rn, Rn (Radon) 3,825 d			
At	85			α	^{218}At (Astat) weniges β (0,03%)		
Po	84			^{218}Po, RaA (Radium A) 3,05 min	α	^{214}Po, RaC′ (Radium C′) 1,6 · 10^{-4} s β (99,96%)	
Bi	83			α (99,97%)	^{214}Bi, RaC (Radium C) 19,7 min β	α β	^{210}Bi, RaE (Radium E 5,0 d
Pb	82			^{214}Pb, RaB (Radium B) 26,8 min β	α (0,04%) β	^{210}Pb, RaD (Radium D) 22 a	α (5 · 10^{-5}%
Tl	81				^{210}Tl, RaC″ (Radium C″) 1,32 min		^{206}Tl, RaE′ (Radium E′ 4,23 min

Actinium – Reihe

49	47	45	43
^{231}Pa, Pa *(Protactinium)* *$3{,}2 \cdot 10^4$ a*			
↓ α	^{227}Th, RdAc *(Radioactinium)* *18,9 d* ↗ β (98,8%)		
^{227}Ac, Ac *(Actinium)* *21,7 a*	↓ α		
↓ α (1,2%)	^{223}Ra, AcX *(Actinium X)* *11,2 d* ↗ β		
^{223}Fr, AcK *(Actinium K)* *21 min*	↓ α		
	^{219}Rn, (An) *(Actinon)* *3,92 s*		
	↓ α	^{215}At *(Astat)* ↗ β $(5 \cdot 10^{-4}$ %)	
	^{215}Po, AcA *(Actinium A)* *$1{,}83 \cdot 10^{-3}$ s*	↓ α	^{211}Po, AcC' *(Actinium C')* *0,52 s* ↗ β (0,32 %)
	↓ α (≈100 %)	^{211}Bi, AcC *(Actinium C)* *2,16 min* ↗ β	↓ α
	^{211}Pb, AcB *(Actinium B)* *36,1 min*	↓ α (99,68 %)	^{207}Pb, AcD *(Blei)* *stabil* ↗ β
		^{207}Tl, AcC'' *(Actinium C'')* *4,76 min*	

← *A − 2Z*

Thorium-Reihe

		52	50	48	46	44
Th	90	^{32}Th, Th (Thorium) $1{,}39 \cdot 10^{10}$ a		^{228}Th, RdTh (Radiothor) 1,90 a		
Ac	89		^{228}Ac, MsTh$_2$ (Mesothorium II) 6,13 h			
Ra	88	^{228}Ra, MsTh$_1$ (Mesothorium I) 6,7 a		^{224}Ra, ThX (Thorium X) 3,64 d		
Fr	87		^{224}Fr (Francium)			
Rn	86			^{220}Rn, Th (Thoron) 54,5 s		
At	85				^{216}At (Astat) $3 \cdot 10^{-4}$ s	
Po	84			^{216}Po, ThA (Thorium A) 0,158 s		^{212}Po, ThC' (Thorium C') $3 \cdot 10^{-7}$ s
Bi	83				^{212}Bi, ThC (Thorium C) 60,5 min	
Pb	82			^{212}Pb, ThB (Thorium B) 10,6 h		^{208}Pb, ThD (Blei) stabil
Tl	81				^{208}Tl, ThC'' (Thorium C'') 3,1 min	

Decay arrows:
- ^{32}Th → ^{228}Ra: α
- ^{228}Ra → ^{228}Ac: β
- ^{228}Ac → ^{228}Th: β
- ^{228}Ac → ^{224}Fr: α
- ^{224}Fr → ^{224}Ra: β
- ^{228}Th → ^{224}Ra: α
- ^{224}Ra → ^{220}Rn: α
- ^{220}Rn → ^{216}Po: α
- ^{216}Po → ^{216}At: β (0,013 %)
- ^{216}Po → ^{212}Pb: α (≈100 %)
- ^{216}At → ^{212}Bi: α
- ^{212}Pb → ^{212}Bi: β
- ^{212}Bi → ^{212}Po: β (66,3 %)
- ^{212}Bi → ^{208}Tl: α (33,7 %)
- ^{212}Po → ^{208}Pb: α
- ^{208}Tl → ^{208}Pb: β

← A − 2Z

Neptunium-Reihe

Cm	96			[^{241}Cm 55 d]			
Am	95		^{241}Am (Americium) 475 a				
Pu	94	^{241}Pu ≈ 10 a		[^{237}Pu ≈ 40 d]			
Np	93		^{237}Np (Neptunium) $2{,}25 \cdot 10^6$ a				
U	92	[^{237}U 6,8 d]		^{233}U $1{,}63 \cdot 10^5$ a			
Pa	91		^{233}Pa 27,4 d		[^{229}Pa 1,4 d]		
Th	90	[^{233}Th 23 min]		Th $7 \cdot 10^3$ a			
Ac	89				^{225}Ac 10,0 d		
Ra	88			^{225}Ra 14,8 d			
Fr	87				^{221}Fr 4,8 min		
Rn	86						
At	85				^{217}At 0,02 s		
Po	84					^{213}Po $4{,}2 \cdot 10^{-6}$ s	
Bi	83				^{213}Bi 47 min		^{209}Bi (Wismut) stabil
Pb	82					^{209}Pb 3,3 h	
Tl	81				^{209}Tl < 1 h		
		53	51	49	47	45	43

Übergänge: ^{241}Cm –K→ ^{241}Am; ^{241}Pu –β→ ^{241}Am; ^{241}Am –α→ ^{237}Np; ^{237}Pu –K→ ^{237}Np; ^{237}U –β→ ^{237}Np; ^{237}Np –α→ ^{233}Pa; ^{233}Th –β→ ^{233}Pa; ^{233}Pa –β→ ^{233}U; ^{233}U –α→ Th; ^{229}Pa –K(?)→ Th; Th –α→ ^{225}Ra; ^{225}Ra –β→ ^{225}Ac; ^{229}Pa –α→ ^{225}Ac; ^{225}Ac –α→ ^{221}Fr –α→ ^{217}At –α→ ^{213}Bi; ^{213}Bi –β (98%)→ ^{213}Po; ^{213}Bi –α (2%)→ ^{209}Tl; ^{213}Po –α→ ^{209}Pb; ^{209}Tl –β→ ^{209}Pb; ^{209}Pb –β→ ^{209}Bi

← A − 2Z

SACHVERZEICHNIS